

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192169** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.01

(51) Int. Cl. **B01J 29/18** (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.02.02

(54) МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(86) PCT/CN2019/074590

(87) WO 2020/155144 2020.08.06

(71) Заявитель:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТУТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЭНС (CN)**

(72) Изобретатель:

**Лю Хончао, Лю Шипин, Чжу
Вэньлян, Лю Чжунминь, Ма
Сианьган, Лю Юн, Чжоу Цзыцяо, Ни
Юмин (CN)**

(74) Представитель:

**Ловцов С.В., Вилесов А.С., Гавриков
К.В., Коптева Т.В., Левчук Д.В.,
Стукалова В.В., Ясинский С.Я. (RU)**

(57) Предложены молекулярно-ситовый катализатор, способ его получения и его применение. Молекулярно-ситовый катализатор содержит модифицированное молекулярное сито Na-MOR, и модификацию составляют: обменная реакция с органической солью аммония, деалюминирующая обработка и обменная реакция с ионами аммония. Катализатор, полученный этим способом, используется в одностадийном получении метилацетата из диметилового эфира. Катализатор проявляет высокую активность и устойчивые эксплуатационные характеристики, а также способен выполнять требования промышленного производства.

A1

202192169

202192169

A1

МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ОПИСАНИЕ

Область техники настоящего изобретения

Настоящая заявка относится к молекулярно-ситовому катализатору, способу его получения и его применению и принадлежит к области катализа.

Уровень техники настоящего изобретения

В ходе быстрого развития современной промышленности противоречие между предложением и потреблением энергии становится все более выраженным. Поэтому для КНР, которая представляет собой основную энергопотребляющую страну, а также основную энергодефицитную страну, существует настоятельная необходимость поиска альтернативных источников энергии. В качестве чистого источника энергии этанол проявляет хорошую способность смешивания. Он может смешиваться с бензином, представляя собой смешиваемый компонент, который частично замещает бензин, увеличивает октановое число бензина и содержание в нем кислорода, а также эффективно способствует полному сгоранию бензина и уменьшает содержание монооксида углерода и углеводородов в автомобильных выхлопных газах. Этанол в качестве частичного заместителя топлива для транспортных средств может сделать диверсифицированной существующую структуру горючих материалов для транспортных средств. В настоящее время в КНР для получения этанола в качестве топлива находит применение, главным образом, зерно, в частности, кукуруза. Таким образом, КНР занимает третье место в мире среди производителей и потребителей этанола в качестве топлива после Бразилии и США. Однако вследствие условий КНР существуют многочисленные недостатки в производстве этанола с применением зерна в качестве исходного материала. Будущее развитие производства этанола в качестве топлива в КНР будут определять непищевые источники.

Основанное на угольных ресурсов получение этанола из синтетического газа представляет собой важное направление для развития в КНР новой углехимической промышленности и имеет широкие рыночные перспективы. Это имеет важное стратегическое значение и производит перспективное воздействие на чистое применение угольных ресурсов, ослабляя противоречие с дефицитом нефтяных ресурсов и повышая

уровень энергетической безопасности КНР. В настоящее время технологические пути от угля до этанола относятся к двум основным типам: один путь представляет собой непосредственное получение этанола из синтетического газа; однако на таком технологическом пути требуется катализатор, содержащий благородный металл родий, причем этот катализатор имеет высокую стоимость, а производство родия является ограниченным. Другой путь представляет собой превращение синтетического газа в этанол посредством гидрирования уксусной кислоты, при этом синтетический газ сначала подвергают жидкофазному карбонилированию метанолом с получением уксусной кислоты, и затем гидрированию для синтеза этанола. Второй путь является вполне разработанным, но для него требуется оборудование, изготовленное из специальных сплавов, которые являются устойчивыми к коррозии, и стоимость оказывается относительно высокой.

В документе US20070238897A1 раскрыто, что молекулярные сита, содержащие восьмичленные кольцевые каналы, такие как MOR, FER и OFF, находят применение в качестве катализатора карбонилирования простых эфиров, причем размеры восьмичленных кольцевых каналов составляют более чем $0,25 \times 0,36$ нм. В условиях, в которых морденит используется в качестве катализатора, температура составляет 165°C , а давление реакции составляет 1 МПа, и при этом достигаемый выход продукта за один проход в единицу времени на единицу объема составляет 0,163 г MeOAc на 1 г катализатора в час.

В документе WO2008132450A1 раскрыто, что модифицированные медью и серебром катализаторы MOR проявляют значительно улучшенные эксплуатационные характеристики по сравнению с немодифицированными катализаторами MOR в водородной атмосфере при температуре в диапазоне от 250 до 3500°C .

В документе CN102950018A раскрыты результаты карбонилирования диметилового эфира на содержащем редкоземельные элементы эвтектическом молекулярном сите ZSM-35/MOR. Результаты показывают, что как активность, так и устойчивость эвтектического молекулярного сита в качестве катализатора значительно превышают соответствующие показатели индивидуального молекулярного сита ZSM-35, а устойчивость эвтектического молекулярного сита значительно выше, чем устойчивость индивидуального молекулярного сита MOR.

В документе CN101613274A раскрыто применение органических аминов на основе пиридина для модификации морденитового молекулярно-ситового катализатора и обнаружено, что модификация молекулярного сита может значительно повышать устойчивость катализатора. Коэффициент превращения диметилового эфира находится в

диапазоне от 10% до 60%, селективность в отношении метилацетата составляет более чем 99%, и активность катализатора сохраняет устойчивость после осуществления реакции в течение 48 часов. В перечисленных выше заявках раскрыты многочисленные результаты исследований карбонилирования диметилового эфира, и используемые при этом катализаторы представляют собой, главным образом, молекулярные сита, содержащие восьмичленные кольцевые каналы, такие как MOR и FER. Согласно опубликованным результатам катализатор работает устойчиво в течение менее чем 100 часов и чрезвычайно легко теряет свою активность, при этом соответствующие результаты не могут выполнять требования промышленного производства.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Согласно одному аспекту настоящей заявки предложен молекулярно-ситовый катализатор, который проявляет высокую активность и устойчивые эксплуатационные характеристики, а также способен выполнять требования промышленного производства.

Согласно настоящей заявке предложены катализатор карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата, способ его получения и его применение. Катализатор получают, подвергая молекулярное сито Na-MOR (морденитовое молекулярное сито в натриевой форме) обменной обработке с применением хлорида тетраалкиламмония и его производных, кислотной обработке и/или паровой обработке, а также дополнительной обменной обработке с применением хлорида аммония и/или нитрата аммония. Диметиловый эфир и исходный газ, содержащий монооксид углерода, поступают в реактор, загруженный катализатором, содержащим кислотное молекулярное сито, который подвергают селективному регулированию активных центров. Метилацетат получают в таких условиях, где температура реакции находится в диапазоне от 150 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, и объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4 ч⁻¹. Согласно настоящей заявке предложен катализатор, проявляющий высокую активность и устойчивые эксплуатационные характеристики, который способен выполнять требования промышленного производства.

Молекулярно-ситовый катализатор отличается тем, что в нем содержится модифицированное молекулярное сито Na-MOR; при этом модификацию составляют: обменная реакция с органической солью аммония, деалюминирующая обработка и обменная реакция с ионами аммония.

Необязательно деалюминирующая обработка представляет собой селективное деалюминирование (т. е. направленное деалюминирование молекулярного сита).

Необязательно модифицированное молекулярное сито Na-MOR представляет собой активный компонент.

Необязательно прокаливание осуществляется после обменной реакции с ионами аммония.

Необязательно модификацию составляют последовательно осуществляемые обменная реакция с органической солью аммония, деалюминирующая обработка и обменная реакция с ионами аммония.

Необязательно модификацию составляют последовательно осуществляемые обменная реакция с органической солью аммония, кислотная обработка и/или паровая обработка и обменная реакция с ионами аммония.

Необязательно модификацию составляют последовательно осуществляемые обменная реакция с органической солью аммония, кислотная обработка, паровая обработка и обменная реакция с ионами аммония.

Необязательно органическая соль аммония представляет собой по меньшей мере одну соль из хлоридной соли алкиламмония и нитратной соли алкиламмония.

Необязательно молекулярно-ситовый катализатор представляет собой модифицированное молекулярное сито Na-MOR.

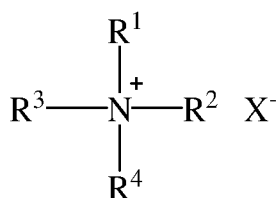
Необязательно обменная реакция с органической солью аммония представляет собой обменную реакцию с галогенидной солью алкиламмония.

Необязательно молекулярно-ситовый катализатор представляет собой модифицированное молекулярное сито Na-MOR; и модификация представляет собой обменную реакцию с хлоридной солью алкиламмония, кислотную обработку и/или паровую обработку и обменную реакцию с нитратом аммония.

Необязательно модификацию составляют последовательно осуществляемые обменная реакция с хлоридной солью алкиламмония, кислотная обработка и/или паровая обработка и обменная реакция с нитратом аммония.

Необязательно модификацию составляют последовательно осуществляемые обменная реакция с хлоридной солью алкиламмония, кислотная обработка, паровая обработка и обменная реакция с нитратом аммония.

Необязательно галогенидная соль алкиламмония представляет собой по меньшей мере одно из соединений, имеющих химическую формулу, представленную формулой I:



Формула I

в которой в качестве R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -алкильные группы; в качестве R^4 выбрана $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ -алкильная группа или $\text{C}_6\sim\text{C}_{10}$ -арильная группа; и в качестве X выбран по меньшей мере один атом из F, Cl, Br и I.

Необязательно в качестве X выбран по меньшей мере один атом из F, Cl, Br и I.

Необязательно в качестве R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ -алкильные группы.

Необязательно в качестве R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ -алкильные группы.

Необязательно R^1 , R^2 и R^3 представляют собой одинаковые группы.

Необязательно R^1 , R^2 и R^3 представляют собой различные группы.

Необязательно в качестве R^4 выбрана $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ -арильная группа.

Необязательно в качестве R^4 выбрана $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ - алкилзамещенная бензольная группа.

Необязательно галогенидная соль алкиламмония представляет собой хлоридную соль алкиламмония.

Необязательно в качестве R^1 , R^2 и R^3 в формуле I независимо выбраны CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ - или $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -, R^4 представляет собой CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -, C_6H_5 -, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ - или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -, причем в качестве n и m независимо выбраны числа 1, 2, 3 или 4.

Необязательно атомное соотношение кремния и алюминия в молекулярном сите Na-MOR находится в диапазоне от 6 до 50.

Необязательно верхний предел атомного соотношения кремния и алюминия в молекулярном сите Na-MOR составляет 6,5, 10, 15, 20, 30, 40 или 50, и соответствующий нижний предел составляет 6, 6,5, 10, 15, 20, 30 или 40.

Необязательно деалюминирующая обработка представляет собой по меньшей мере одну обработку из высокотемпературной термической обработки и кислотной обработки.

Необязательно высокотемпературная термическая обработка означает прокаливание в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0% до 100%.

Необязательно в качестве атмосферы с концентрацией пара в диапазоне от 0 до 100% присутствует пар, атмосфера A, смешанная атмосфера пара и атмосферы A; причем

атмосфера А представляет собой по меньшей мере одну атмосферу из воздуха, азота и аргона.

Согласно варианту осуществления катализатор карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата содержит молекулярное сито H-MOR в качестве активного компонента, который получают, последовательно подвергая молекулярное сито Na-MOR обменной реакции с $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ (т. е. хлоридной солью алкиламмония), кислотной обработке и/или паровой обработке, в результате чего может быть получена новая каталитическая система для получения метилацетата из диметилового эфира.

Необязательно катализатор получают, осуществляя обменную реакцию $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ (т. е. хлоридной солью алкиламмония), кислотную обработку и/или паровую обработку.

Согласно другому аспекту настоящей заявки предложен способ получения молекулярно-ситового катализатора, который отличается тем, что он включает введение молекулярного сита Na-MOR в обменную реакцию с органической солью аммония, деалюминирующую обработку, обменную реакцию с ионами аммония и прокаливание для получения молекулярно-ситового катализатора.

Необязательно способ получения молекулярно-ситового катализатора включает следующие стадии:

- (1) введение молекулярного сита Na-MOR в обменную реакцию с органической солью аммония для получения предшествующего материала I;
- (2) введение предшествующего материала I в кислотную обработку для получения предшествующего материала II;
- (3) введение предшествующего материала II в высокотемпературную термическую обработку для получения предшествующего материала III;
- (4) введение предшествующего материала III в обменную реакцию с ионами аммония для получения предшествующего материала IV; и
- (5) прокаливание предшествующего материала IV для получения молекулярно-ситового катализатора.

Необязательно обменную реакцию с органической солью аммония на стадии (1) осуществляют в следующих условиях: молекулярное сито Na-MOR выдерживают в растворе органической соли аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

Необязательно верхний предел температуры обменной реакции с органической солью аммония составляет 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C или 100°C, и нижний

предел соответствующей температуры составляет 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C или 90°C.

Необязательно верхний предел продолжительности обменной реакции с органической солью аммония составляет 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов, 8 часов, 9 часов или 10 часов.

Необязательно концентрация раствора органической соли аммония находится в диапазоне от 0,05 до 1 моль/л.

Необязательно соотношение массы (г) молекулярного сита Na-MOR и объема (мл) раствора органической соли аммония находится в диапазоне от 1:1 до 1:15.

Необязательно соотношение массы (г) твердой фазы и объема (мл) жидкой фазы в обменной реакции с органической солью аммония находится в диапазоне от 1:2 до 1:15.

Необязательно верхний предел концентрации раствора органической соли аммония составляет 0,08 моль/л, 0,1 моль/л, 0,3 моль/л, 0,5 моль/л, 0,8 моль/л или 1 моль/л; и соответствующий нижний предел составляет 0,05 моль/л, 0,08 моль/л, 0,1 моль/л, 0,3 моль/л, 0,5 моль/л или 0,8 моль/л.

Необязательно число раз осуществления обменной реакции с органической солью аммония находится в диапазоне от 2 до 8; и условия для обменной реакции с органической солью аммония представляют собой температуру в диапазоне от 30 до 80°C и продолжительность обменной реакции в диапазоне от 2 до 6 часов.

Необязательно стадия (1) включает: осуществление обменной обработки образца, содержащего Na-MOR, в растворе органической соли аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание продукта; повтор описанной выше стадии (1) от 2 до 8 раз.

Необязательно кислота, используемая в кислотной обработке на стадии (2), представляет собой по меньшей мере одну из следующих кислот: хлористоводородная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота, щавелевая кислота и лимонная кислота.

Необязательно кислотная обработка на стадии (2) осуществляется в кислом растворе при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

Необязательно концентрация кислого раствора находится в диапазоне от 0,05 до 1,5 моль/л.

Необязательно верхний предел температуры кислотной обработки составляет 40°C, 50°C, 60°C, 80°C или 100°C, и соответствующий нижний предел составляет 30°C, 40°C, 50°C, 60°C или 80°C.

Необязательно верхний предел продолжительности кислотной обработки составляет 2 часа, 3 часа, 5 часов, 8 часов или 10 часов, и соответствующий нижний предел составляет 1 час, 2 часа, 3 часа, 5 часов или 8 часов.

Необязательно число раз осуществления кислотной обработки находится в диапазоне от 2 до 10; и кислотная обработка осуществляется в кислом растворе при температуре в диапазоне от 30 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов.

Необязательно стадия (2) включает обработку предшествующего материала, полученного на стадии (1), кислым раствором при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание продукта; повтор описанных выше стадии от 2 до 10 раз.

Необязательно высокотемпературная термическая обработка на стадии (3) осуществляется в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0 до 100%, при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

Необязательно верхний предел концентрации пара в атмосфере для высокотемпературной термической обработки составляет 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% или 100%; и соответствующий нижний предел составляет 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% или 90%.

Необязательно верхний предел температуры высокотемпературной термической обработки составляет 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C или 800°C, и соответствующий нижний предел составляет 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C или 750°C.

Необязательно верхний предел продолжительности высокотемпературной термической обработки составляет 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов, 8 часов, 9 часов или 10 часов; и соответствующий нижний предел составляет 1 час, 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов, 8 часов или 9 часов.

Необязательно высокотемпературная термическая обработка осуществляется в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0% до 100% при температуре в диапазоне от 350 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов.

Необязательно стадия (3) включает обработку предшествующего материала, полученного на стадии (2), в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0 до 100%

при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

Необязательно обменная реакция с ионами аммония на стадии (4) осуществляется при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

Необязательно верхний предел температуры обменной реакции с ионами аммония составляет 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C или 100°C; и соответствующий нижний предел составляет 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C или 90°C.

Необязательно верхний предел продолжительности обменной реакции с ионами аммония составляет 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов, 8 часов, 9 часов или 10 часов; и соответствующий нижний предел составляет 1 час, 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов, 8 часов или 9 часов.

Необязательно число раз осуществления обменной реакции с ионами аммония составляет от 2 до 5; обменная реакция с ионами аммония осуществляется при температуре в диапазоне от 30 до 90°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов.

Обменная реакция с ионами аммония осуществляется в содержащем ионы аммония растворе; и содержащий ионы аммония раствор представляет собой по меньшей мере один раствор из раствора нитрата аммония, раствора хлорида аммония, раствора сульфата аммония и раствора ацетата аммония.

Необязательно на стадии (4) осуществляют выдерживание предшествующего материала, полученного на стадии (3), в содержащем ионы аммония растворе при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта, и повтор описанной выше стадии от 2 до 5 раз.

Необязательно прокаливание на стадии (5) осуществляется в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов.

Необязательно верхний предел температуры прокаливания составляет 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C, 750°C или 800°C; и соответствующий нижний предел составляет 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C, 700°C или 750°C.

Необязательно верхний предел продолжительности прокаливания составляет 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов, 7 часов или 8 часов; и соответствующий нижний предел составляет 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов или 7 часов.

Необязательно прокаливание осуществляется в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 400 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 4 до 6 часов.

Необязательно на стадии (5) осуществляется прокаливание предшествующего материала, полученного на стадии (4), в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов для получения катализатора.

Необязательно способ получения молекулярно-ситового катализатора включает следующие стадии:

а) введение твердого материала, содержащего молекулярное сито Na-MOR, в обменную обработку в растворе, содержащем галогенидную соль алкиламмония, при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала I, причем число раз осуществления обменной обработки находится в диапазоне от 2 до 8;

б) обработка предшествующего материала I кислым раствором при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала II, причем число раз осуществления обработки кислым раствором находится в диапазоне от 2 до 10;

с) обработка предшествующего материала II в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0% до 100%, при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала III;

д) введение предшествующего материала III в обменную обработку в водном растворе нитрата аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала IV, причем число раз осуществления обменной обработки находится в диапазоне от 2 до 5;

е) прокаливание предшествующего материала IV в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов для получения молекулярно-ситового катализатора.

Согласно конкретному варианту осуществления способ получения молекулярно-ситового катализатора включает следующие стадии:

(S1) введение образца, содержащего Na-MOR, в обменную обработку в растворе соли $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 8 раз;

(S2) обработка продукта, полученного на стадии (S1), кислым раствором при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 10 раз;

(S3) обработка продукта, полученного на стадии (S2), в паровой атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов;

(S4) введение продукта, полученного на стадии (S3), в обменную обработку в водном растворе нитрата аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 5 раз; и

(S5) прокаливание продукта, полученного на стадии (S4), в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов для получения молекулярно-ситового катализатора.

Согласно следующему аспекту настоящей заявки предложено применение по меньшей мере одного катализатора из молекулярно-ситовых катализаторов, которые описаны выше, и молекулярно-ситового катализатора, полученного любым из способов, которые описаны выше, в реакции карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата.

Согласно следующему аспекту настоящей заявки предложен способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира, который отличается тем, что он включает введение диметилового эфира и введение газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, оборудованный каталитическим слоем, для осуществления контакта с катализатором для получения метилацетата; при этом катализатор представляет собой по меньшей мере один катализатор из молекулярно-ситовых катализаторов, которые описаны выше, и молекулярно-ситовых катализаторов, полученных любым из способов, которые описаны выше.

Согласно фактическим требованиям специалисты в данной области техники могут выбирать условия процедуры, такие как соотношение диметилового эфира и монооксида углерода в исходном газе, температура реакции, давление реакции и объемная скорость.

Специалисты в данной области техники могут выбирать подходящий реактор согласно фактическим производственным требованиям.

Необязательно реакцию осуществляют в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне

от 0,5 до 25,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 5 ч⁻¹; и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 30:1.

Необязательно верхний предел температуры реакции составляет 160°C, 170°C, 180°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C, 270°C или 280°C; и соответствующий нижний предел составляет 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C или 270°C.

Необязательно верхний предел давления реакции составляет 1 МПа, 2 МПа, 5 МПа, 6 МПа, 8 МПа, 10 МПа, 12 МПа, 15 МПа, 18 МПа, 20 МПа или 25 МПа; и соответствующий нижний предел составляет 0,5 МПа, 1 МПа, 2 МПа, 5 МПа, 6 МПа, 8 МПа, 10 МПа, 12 МПа, 15 МПа, 18 МПа или 20 МПа.

Необязательно отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира составляет 0,1 ч⁻¹, 0,2 ч⁻¹, 0,25 ч⁻¹, 0,35 ч⁻¹, 0,5 ч⁻¹, 1 ч⁻¹, 1,2 ч⁻¹, 1,5 ч⁻¹, 2 ч⁻¹, 2,5 ч⁻¹, 4 ч⁻¹, 4,5 ч⁻¹ или 5 ч⁻¹; и соответствующий нижний предел составляет 0,05 ч⁻¹, 0,1 ч⁻¹, 0,2 ч⁻¹, 0,25 ч⁻¹, 0,35 ч⁻¹, 0,5 ч⁻¹, 1 ч⁻¹, 1,2 ч⁻¹, 1,5 ч⁻¹, 2 ч⁻¹, 2,5 ч⁻¹, 4 ч⁻¹ или 4,5 ч⁻¹.

Необязательно верхний предел молярного соотношения монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,2:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 12:1, 15:1, 18:1, 20:1, 25:1 или 30:1; и соответствующий нижний предел составляет 0,1:1, 0,2:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 4:1, 6:1, 8:1, 12:1, 15:1, 18:1, 20:1 или 25:1.

Необязательно реакцию осуществляют в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4,0 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 20:1.

Необязательно реакцию осуществляют в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 170 до 260°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 4,0 ч⁻¹; и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2:1 до 15:1.

Необязательно реакцию осуществляют в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 5 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 20:1.

Необязательно вводимый газ, содержащий монооксид углерода, содержит от 15% до 100% монооксида углерода по объему.

Необязательно вводимый газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит неактивный газ.

Необязательно неактивный газ представляет собой по меньшей мере один газ из инертных газов, водорода, азота, диоксида углерода, метана и этана.

Необязательно вводимый газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит по меньшей мере один газ из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана.

Необязательно вводимый газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит от 0% до 85% по объему другого газа, не представляющего собой монооксид углерода.

Необязательно реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем.

Необязательно способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира обеспечивает селективность, составляющую более чем 90% в отношении метилацетата в продукте.

Необязательно способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира обеспечивает селективность, составляющую более чем 98% в отношении метилацетата в продукте.

Необязательно способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира обеспечивает высокий выход метилацетата за один проход в единицу времени на единицу объема, который может составлять не менее чем 1 г метилацетата на 1 г катализатора в час.

Согласно настоящей заявке термины «C₁~C₁₀», «C₆~C₁₀» и все аналогичные термины означают число атомов углерода, содержащихся в группе.

Согласно настоящей заявке термин «арил» означает группу, которая образуется в результате потери любого атома водорода в молекуле ароматического соединения.

Согласно настоящей заявке термин «алкил» означает группу, которая образуется в результате потери любого атома водорода в молекуле алканового соединения.

Благоприятные эффекты, которые могут быть достигнуты согласно настоящей заявке, представляют собой следующие:

1) Согласно настоящей заявке предложен катализатор для одностадийного получения метилацетата из диметилового эфира. Этот катализатор проявляет высокую активность и обеспечивает высокий выход метилацетата за один проход в единицу времени на единицу объема. Кроме того, катализатор проявляет высокие устойчивые

эксплуатационные характеристики, и его срок службы составляет более чем 8000 часов, в результате чего он имеет большое значение для промышленного применения.

2) Согласно настоящей заявке предложен способ получения катализатора, который может обеспечивать направленное устранение и защиту кислотных центров катализатора и представляет собой новый способ получения молекулярно-ситового катализатора.

3) Согласно настоящей заявке предложен катализатор, который находит применение в реакции карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата, и который не только может обеспечивать высокий выход продукта и продолжительный срок эксплуатации, но также имеет широкий регулируемый диапазон технологических условий проведения реакции, что придает настоящему изобретению универсальность и чрезвычайно широкую промышленную применимость.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Далее настоящая заявка будет подробно описана с представлением примеров, но настоящая заявка не ограничена указанными примерами.

Если не указано иное условие, все исходные материалы в примерах настоящей заявки представляют собой имеющиеся в продаже материалы, причем Na-MOR приобретен у компании Nankai University Catalyst Co., Ltd.

В примерах настоящей заявки использованы следующие методы анализа.

Газ после реакции поступает во встроенный хроматограф через нагреваемый трубопровод для анализа в непрерывном режиме. Хроматограф представляет собой прибор Agilent 7890A, оборудованный капиллярной колонкой PLOT Q и насадочной колонкой TDX-1, причем к выпуску из капиллярной колонки PLOT-Q присоединен пламенно-ионизационный детектор (FID), а к выпуску насадочной колонки TDX-1 присоединен терموкаталитический детектор (TCD).

Коэффициент превращения и селективность в примерах настоящей заявки вычислены следующим образом:

В примерах настоящей заявки коэффициент превращения диметилового эфира, коэффициент превращения монооксид углерода, и селективность в отношении метилацетата вычислены, как указано ниже.

В данных примерах коэффициент превращения диметилового эфира и селективность в отношении метилацетата вычислены на основании число молей углерода в составе диметилового эфира.

Коэффициент превращения диметилового эфира = $[(\text{число молей углерода диметилового эфира в исходных материалах}) - (\text{число молей углерода диметилового эфира в продукте})] / (\text{число молей углерода диметилового эфира в исходных материалах}) \times (100\%)$

Селективность в отношении метилацетата = $(2/3) \times (\text{число молей углерода метилацетата в продукте}) / [(\text{число молей углерода диметилового эфира в исходном газе}) - (\text{число молей углерода диметилового эфира в продукте})] \times (100\%)$

Коэффициент превращения монооксида углерода = $[(\text{число молей CO до реакции}) - (\text{число молей CO после реакции})] / (\text{число молей CO до реакции}) \times (100\%)$

Согласно варианту осуществления настоящей заявки катализатор карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата представляет собой катализатор, содержащий молекулярное сито H-MOR в качестве активного компонента, который получен посредством модификации.

Согласно варианту осуществления модифицированное молекулярное сито Na-MOR получено посредством последовательного осуществления обменной реакции с $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ (т. е. хлоридной солью алкиламмония), кислотной и/или паровой обработки и обменной реакции с нитратом аммония.

Согласно варианту осуществления атомное соотношение кремния и алюминия в молекулярном сите Na-MOR находится в диапазоне от 6 до 50.

Согласно варианту осуществления R^1 , R^2 и R^3 в $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ (т. е. хлоридной соли алкиламмония) независимо выбраны из CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_nCH_2-$ (при этом $0 \leq n \leq 4$), и R^4 представляет собой один из CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3(CH_2)_nCH_2-$ (при этом $0 \leq n \leq 4$), $(CH_3)_2CH-$, $(CH_3)_2CHCH_2-$, $CH_3CH_2(CH_3)CH-$, C_6H_5- , $CH_3C_6H_4-$, $(CH_3)_2C_6H_3-$ и $C_6H_5CH_2-$.

Согласно варианту осуществления соль $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ предпочтительно представляет собой одну из следующих солей: хлорид тетраметиламмония, хлорид тетраэтиламмония, хлорид тетрапропиламмония, хлорид этилтриметиламмония, хлорид диэтилдиметиламмония, хлорид триэтилметиламмония, хлорид фенилтриметиламмония и хлорид бензилтриметиламмония, или любую их комбинацию.

Согласно варианту осуществления способ получения катализатора карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата отличается тем, что он включает следующие стадии:

а) введение образца, содержащего Na-MOR, в обменную обработку в растворе соли $(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)NCl$ при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода

времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 8 раз;

b) обработка продукта, полученного на стадии (a), кислым раствором при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 10 раз;

c) обработка продукта, полученного на стадии (b), в паровой атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов;

d) введение продукта, полученного на стадии (c), в обменную обработку в водном растворе нитрата аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов, затем промывание, фильтрование и высушивание полученного в результате продукта; и повтор описанной выше стадии от 2 до 5 раз;

e) прокаливание продукта, полученного на стадии (d), в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов для получения катализатора.

Согласно варианту осуществления концентрация соли в растворе на стадии (a) находится в диапазоне от 0,05 до 1 моль/л.

Согласно варианту осуществления температура обменной обработки на стадии (a) находится в диапазоне от 30 до 80°C, и продолжительность обменной обработки на стадии (a) находится в диапазоне от 2 до 6 часов.

Согласно варианту осуществления кислый раствор на стадии (b) представляет собой раствор одной или нескольких из следующих кислот: хлористоводородная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота, щавелевая кислота и лимонная кислота.

Согласно варианту осуществления температура кислотной обработки на стадии (b) находится в диапазоне от 30 до 80°C, и продолжительность кислотной обработки находится в диапазоне от 2 до 8 часов.

Согласно варианту осуществления стадия (c) осуществляется в паровой атмосфере при температуре в диапазоне от 350 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов.

Согласно варианту осуществления стадия (d) осуществляется при температуре в диапазоне от 30 до 90°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов.

Согласно варианту осуществления продукт, полученный на стадии (е), прокачивают в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 400 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 4 до 6 часов.

Согласно варианту осуществления способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира включает: введение диметилового эфира и введение газа, содержащего монооксид углерода, в реактор для осуществления контакта с катализатором, описанным в любом из приведенных выше условий, или с катализатором карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата, полученным любым из способов, которые описаны выше, для получения метилацетата в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4 ч⁻¹; и молярное соотношение диметилового эфира и монооксида углерода в исходных материалах находится в диапазоне от 0,1:1 до 30:1.

Согласно варианту осуществления карбонилирование осуществляется в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 5 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 20:1.

Согласно варианту осуществления температура реакции находится в диапазоне от 170 до 260°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа, отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 4,0 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2:1 до 15:1.

Согласно варианту осуществления, помимо монооксида углерода, вводимый газ, содержащий монооксид углерода, может содержать один или несколько газов, представляющих собой водород, азот, гелий, аргон, диоксид углерода, метан и этан; предпочтительно, по отношению к полному объему вводимого газа, содержащего монооксид углерода, объемное содержание монооксида углерода находится в диапазоне от 15% до 100%, и объемное содержание других газов, представляющих собой один или несколько газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана, находится в диапазоне от 0 до 85%.

Пример 1

100 г молекулярного сита Na-MOR (Si/Al = 15) добавляли в 1000 мл водного раствора 0,5 моль/л хлорида фенилтриметиламмония и осуществляли обработку при

температуре 80°C в течение 4 часов для осуществления обменной реакции с хлоридом фенилтриметиламмония. После последовательных стадий фильтрования, промывания и высушивания обменную реакцию с хлоридом фенилтриметиламмония повторяли 5 раз. После этого полученный в результате образец добавляли в 1000 мл водного раствора 0,5 моль/л щавелевой кислоты осуществляли обработку при температуре 60°C в течение 3 часов в качестве кислотной обработки. После последовательных стадий фильтрования, промывания и высушивания описанный выше процесс кислотной обработки повторяли 3 раза. Затем полученный в результате образец выдерживали в сухой воздушной атмосфере при температуре 650°C в течение 4 часов для осуществления высокотемпературной обработки. После этого образец, полученный в результате высокотемпературной обработки, выдерживали в 500 мл водного раствора 1 моль/л нитрата аммония при температуре 70°C в течение 4 часов для осуществления обменной реакции с раствором нитрата аммония. После стадий промывания и высушивания процесс обменной реакции с раствором нитрата аммония повторяли 3 раза. Затем конечный полученный образец прокаливали при температуре 550°C в течение 4 часов в воздушной атмосфере для получения катализатора № 1.

Пример 2

Вместо хлорида фенилтриметиламмония были использованы хлорид тетраметиламмония, хлорид тетраэтиламмония, хлорид тетрапропиламмония, хлорид этилтриметиламмония, хлорид диэтилдиметиламмония, хлорид триэтилметиламмония, хлорид бензилтриметиламмония и смесь описанных солей хлорида аммония солей в одинаковой массе, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 2, катализатор № 3, катализатор № 4, катализатор № 5, катализатор № 6, катализатор № 7 и катализатор № 8.

Пример 3

Концентрация хлорида фенилтриметиламмония была изменена и составляла 0,05 моль/л, 0,1 моль/л, 0,3 моль/л, и 1 моль/л соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 9, катализатор № 10, катализатор № 11 и катализатор № 12.

Пример 4

Вместо щавелевой кислоты были использованы хлористоводородная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота, лимонная кислота и эквимольная смесь указанных кислот, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 13,

катализатор № 14, катализатор № 15, катализатор № 16, катализатор № 17 и катализатор № 18.

Пример 5

Вместо сухой воздушной атмосферы были использованы воздушная атмосфера с концентрацией пара 10%, воздушная атмосфера с концентрацией пара 40% и атмосфера с концентрацией пара 100%, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 19, катализатор № 20 и катализатор № 21.

Пример 6

Вместо сухой воздушной атмосферы была использована воздушная атмосфера с концентрацией пара 20%, и используемые температуры составляли 350°C, 500°C, 600°C, 750°C, 800°C и 300°C, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 22, катализатор № 23, катализатор № 24, катализатор № 25, катализатор № 26 и катализатор № 27.

Пример 7

После обработки Na-MOR в водном растворе хлорида фенилтриметиламмония осуществляли, соответственно, следующие отдельные процедуры обработки: (1) обработка в водном растворе щавелевой кислоты; (2) термическая обработка в сухой воздушной атмосфере; (3) обработка в воздушной атмосфере с концентрацией пара 10%, причем конкретные условия обработки были такими же, как условия соответствующей обработки в примере 1. После этого полученные в результате образцы обрабатывали водным раствором нитрата аммония, соответственно, и условия также были такими же, как условия соответствующей обработки в примере 1. В итоге были получены катализатор № 28, катализатор № 29 и катализатор № 30.

Пример 8

Атомное соотношение кремния и алюминия в Na-MOR было изменено и составляло 6,5, 10, 20, 30, 50, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 31, катализатор № 32, катализатор № 33, катализатор № 34 и катализатор № 35.

Пример 9

Температура обработки раствором хлорида фенилтриметиламмония была изменена и составляла 20°C, 60°C и 100°C, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 36, катализатор № 37 и катализатор № 38.

Продолжительность обработки в растворе хлорида фенилтриметиламмония была изменена и составляла 1 час, 2 часа, 6 часов и 10 часов, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 39, катализатор № 40, катализатор № 41 и катализатор № 4.

Число раз обработки в растворе хлорида фенилтриметиламмония было изменено и составляло 2 и 8, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 43 и катализатор и № 44.

Пример 10

Температура кислотной обработки была изменена и составляла 30°C, 80°C и 100°C, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 45, катализатор № 46 и катализатор № 47.

Продолжительность обработки была изменена и составляла 1 час, 2 часа, 8 часов, и 10 часов, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 48, катализатор № 49, катализатор № 50 и катализатор и № 51.

Число раз осуществления кислотной обработки было изменено и составляло 2 и 10 соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 52 и катализатор № 53.

Пример 11

Продолжительность обработки в сухой воздушной атмосфере была изменено и составляла 1 час, 2 часа, 6 часов и 10 часов, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 54, катализатор № 55, катализатор № 56 и катализатор № 57.

Пример 12

Температура обработки в водном растворе нитрата аммония была изменена и составляла 20°C, 30°C, 90°C и 100°C, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 58, катализатор № 59, катализатор № 60 и катализатор № 61.

Продолжительность обработки в водном растворе нитрата аммония была изменена и составляла 1 час, 2 часа, 6 часов и 10 часов соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 62, катализатор № 63, катализатор № 64 и катализатор № 65.

Пример 13

Продолжительность прокаливания была изменена и составляла 2 часов, 6 часов и 8 часов соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 66, катализатор № 67 и катализатор № 68.

Температура прокаливания была изменена и составляла 300°C, 400°C, 750°C и 800°C, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 69, катализатор № 70, катализатор № 71 и катализатор № 72.

Пример 14

Вместо водного раствора нитрата аммония были использованы водный раствор хлорида аммония, водный раствор сульфата аммония и водный раствор ацетата аммония, соответственно. Все остальные процедуры получения были такими же, как в примере 1, и, соответственно, были получены катализатор № 73, катализатор № 74 и катализатор № 75.

Пример 15

Каталитические эксплуатационные характеристики вышеупомянутого катализатора были исследованы в следующих условиях.

10 г катализатора загружали в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм, где температуру повышали до 550°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере азота и выдерживали в течение 4 часов. Затем температуру снижали до 220°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивали до 5 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускали через каталитический слой сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляла 1,50 ч⁻¹. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляло 2:1, и во вводимом газе, содержащем монооксид углерода, отсутствовали другие газы. В таблице 1 представлены результаты каталитической реакции, проводимой при температуре реакционной смеси, составляющей 220°C, в течение 100 часов.

Таблица 1. Результаты реакции с применением различных катализаторов карбонилирования диметилового эфира

Номер катализатора	Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	Коэффициент превращения СО (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении других продуктов (%)	Выход метилацетата за один проход в единицу времени на единицу объема (г МАс на 1 г катализатора в час)
1	71,5	35,8	99,9	0,1	1,72
2	47,3	23,7	99,8	0,2	1,14
3	52,1	26,1	99,5	0,5	1,25
4	54,5	27,3	99,3	0,7	1,31
5	57,5	28,8	99,6	0,4	1,38

6	56,9	28,5	99,5	0,5	1,37
7	75,9	38,0	99,6	0,4	1,82
8	79,3	40,0	99,5	0,5	1,90
9	24,2	12,1	92,6	7,4	0,54
10	80,8	40,4	94,5	5,5	1,84
11	80,9	40,5	99,9	0,1	1,95
12	81,8	40,9	99,9	0,1	1,97
13	68,5	34,3	98,3	1,7	1,62
14	70,8	35,4	98,4	1,6	1,68
15	52,1	26,1	97,5	2,5	1,23
16	75,6	37,8	98,8	1,2	1,80
17	63,8	31,9	90,8	9,2	1,40
18	73,5	36,8	98,9	1,1	1,75
19	75,8	37,8	94,5	5,5	1,73
20	82,9	41,4	99,9	0,1	2,00
21	41,8	20,9	99,9	0,1	1,01
22	0,8	0,4	91,3	8,7	0,02
23	2,3	1,2	92,3	7,7	0,05
24	32,9	16,5	95,8	4,2	0,76
25	62,8	31,4	98,6	1,4	1,49
26	36,8	18,4	91,9	8,1	0,82
27	16,8	8,4	91,9	8,1	0,37
28	63,5	31,8	99,9	0,1	1,53
29	47,5	23,8	99,9	0,1	1,15
30	62,5	31,2	99,9	0,1	1,51
31	36,8	18,4	98,7	1,3	0,88
32	49,3	24,7	99,3	0,7	1,18
33	62,3	31,5	99,4	0,6	1,49
34	45,9	23,0	99,1	0,9	1,10
35	35,9	18,0	99,1	0,9	0,86
36	68,5	35,8	99,9	0,1	1,65
37	69,5	34,8	99,4	0,6	1,67
38	57,8	28,9	99,1	0,9	1,38
39	71,2	35,6	99,1	0,9	1,70
40	71,3	35,7	99,9	0,1	1,72
41	71,4	35,7	99,4	0,6	1,71
42	71,6	35,8	99,1	0,9	1,71
43	48,4	24,2	99,1	0,9	1,16
44	76,8	38,4	99,9	0,1	1,85
45	68,9	34,5	99,4	0,6	1,65
46	68,9	34,5	99,1	0,9	1,65
47	37,8	18,9	99,1	0,9	0,90
48	66,5	33,3	99,9	0,1	1,60
49	67,8	33,9	99,4	0,6	1,63
50	56,8	28,4	99,1	0,9	1,36

51	32,8	16,4	99,1	0,9	0,78
52	68,7	34,4	99,9	0,1	1,66
53	56,8	28,4	99,4	0,6	1,36
54	61,3	30,7	99,1	0,9	1,47
55	63,8	31,9	99,1	0,9	1,53
56	66,8	33,4	99,9	0,1	1,61
57	45,9	23,0	99,4	0,6	1,10
58	71,3	35,7	99,1	0,9	1,71
59	71,5	35,8	99,1	0,9	1,71
60	71,6	35,8	99,9	0,1	1,73
61	71,8	35,9	99,4	0,6	1,72
62	71,6	35,8	99,1	0,9	1,71
63	71,5	35,8	99,1	0,9	1,71
64	71,5	35,8	99,9	0,1	1,72
65	71,6	35,8	99,4	0,6	1,72
66	34,5	17,3	99,1	0,9	0,83
67	71,3	35,7	99,1	0,9	1,71
68	71,3	35,7	99,9	0,1	1,72
69	5,6	2,8	99,4	0,6	0,13
70	24,5	12,3	99,1	0,9	0,59
71	10,2	5,1	99,1	0,9	0,24
72	1,8	0,9	99,9	0,1	0,04
73	70,5	35,3	99,9	0,1	1,70
74	51,5	25,5	99,9	0,1	1,24
75	74,5	37,2	99,9	0,1	1,79

В результате оценки эксплуатационных характеристик катализатора в реакционной системе можно видеть, что активность побочной реакции может быть селективно снижена посредством предложенного технического решения. Катализатор, обладающий высокой активностью и высокой устойчивостью, может быть получен без применения предварительной адсорбции пиридина, который вызвал бы отравление катализатора.

Пример 16

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных температурах реакции.

10 г катализатора № 1 загружали в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм, где температуру повышали до 550°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере азота и выдерживали в течение 4 часов. Затем температуру снижали до температуры реакции в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивали до 5 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускали через каталитический слой сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляла 1,50 ч⁻¹. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляло 1:1, и во вводимом газе, содержащем монооксид углерода, отсутствовали

другие газы. Температура реакции составляла 170°C, 200°C, 230°C, 240°C и 260°C, соответственно. В таблице 2 представлены результаты каталитической реакции, проводимой в течение 100 часов.

Таблица 2. Результаты реакции при различных температурах реакции

Температура на впуске реактора (°C)	170	200	230	240	260
Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	15,7	42,1	76,0	87,8	95,8
Коэффициент превращения СО (%)	15,7	42,1	76,0	87,8	95,8
Селективность в отношении метилацетата (%)	97,8	99,7	99,5	99,1	96,3
Селективность в отношении других продуктов (%)	2,2	0,3	0,5	0,9	3,7

Пример 17

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных давлениях реакции.

В этом примере был использован катализатор № 1. Давление реакции составляло 1, 6, 10 и 15 МПа, температура реакции составляла 220°C, а другие условия были такими же, как условия в примере 16. В таблице 3 представлены результаты реакции, проводимой в течение 100 часов.

Таблица 3. Результаты реакции при различных давлениях реакции

Давление реакции (МПа)	1	6	10	15
Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	18,3	59,3	62,8	72,3
Коэффициент превращения СО (%)	18,3	59,3	62,8	72,3
Селективность в отношении метилацетата (%)	98,7	99,9	99,9	99,9
Селективность в отношении других продуктов (%)	1,3	0,1	0,1	0,1

Пример 18

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных объемных скоростях диметилового эфира.

В этом примере был использован катализатор № 1. Объемные скорости введения диметилового эфира по отношению к массе катализатора составляли 0,35 ч⁻¹, 1 ч⁻¹, 2,5 ч⁻¹ и 4 ч⁻¹, соответственно, температура реакции составляла 200°C, а другие условия были такими же, как условия в примере 15. В таблице 4 представлены результаты реакции, проводимой в течение 100 часов.

Таблица 4. Результаты реакции при различных объемных скоростях диметилового эфира

Объемная скорость введения диметилового эфира (ч ⁻¹)	0,35	1	2,5	4
Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	92,5	63,39	25,26	14,8
Коэффициент превращения СО (%)	92,5	63,39	25,26	14,8
Селективность в отношении метилацетата (%)	99,9	99,8	99,2	98,7
Селективность в отношении других продуктов (%)	0,1	0,2	0,8	1,3

Пример 19

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных молярных соотношениях монооксида углерода и диметилового эфира.

В этом примере был использован катализатор № 1. Отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира составляла $1,5 \text{ ч}^{-1}$, и молярные соотношения монооксида углерода и диметилового эфира составляли 0,2:1, 0,5:1, 2:1, 4:1, 8:1 и 12:1, соответственно. Температура реакции составляла 210°C , а другие условия были такими же, как условия в примере 16. В таблице 5 представлены результаты реакции, проводимой в течение 100 часов.

Таблица 5. Результаты реакции при различных молярных соотношениях монооксида углерода и диметилового эфира

Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира	12:1	8:1	4:1	2:1	0,5:1	0,2:1
Коэффициент превращения монооксида углерода (%)	8,13	10,7	18,45	32,9	90,6	97,5
Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	97,5	85,6	73,8	65,8	45,32	19,5
Селективность в отношении метилацетата (%)	97,8	98,1	99,5	99,4	99,3	99,3

Пример 20

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира в присутствии инертного газа во вводимом газе, содержащем монооксид углерода.

В этом примере был использован катализатор № 23. Отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира составляла $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Во вводимом газе, содержащем монооксид углерода, присутствовал неактивный газ, молярное соотношение вводимого газа, содержащего монооксид углерода, и диметилового эфира составляло 4:1, температура реакции составляла 225°C , а другие условия были такими же, как условия в примере 16. В таблице 6 представлены результаты реакции, проводимой в течение 4000 часов.

Таблица 6. Результаты реакции в присутствии инертного газа во вводимом газе, содержащем монооксид углерода

Вводимый газ, содержащий монооксид углерода		Коэффициент превращения диметилового эфира (%)	Коэффициент превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)
Объемное содержание неактивного газа (%)	Объемное содержание CO (%)			
85 (N ₂)	15	40,0	88,9	99,8
70 (N ₂)	30	75,2	92,8	99,8
20 (N ₂)	80	86,3	35,5	99,7
0	100	98,5	28,3	99,2
28(N ₂) + 3(CO ₂) + 5(Ar) + 8(H ₂)	56	82,7	51,5	99,5

Представленные выше примеры являются исключительно иллюстративными и не ограничивают настоящую заявку каким-либо образом. Любые изменения или

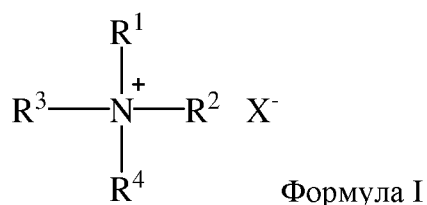
модификации, произведенные специалистами в данной области техники на основании технического описания, представленного выше, без отклонения от идеи настоящей заявки, представляют собой эквивалентные примеры и находятся в пределах объема настоящей заявки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Молекулярно-ситовый катализатор, содержащий модифицированное молекулярное сито Na-MOR; причем модификацию составляют: обменная реакция с органической солью аммония, деалюминирующая обработка и обменная реакция с ионами аммония.

2. Молекулярно-ситовый катализатор по п. 1, в котором обменная реакция с органической солью аммония представляет собой обменную реакцию с галогенидной солью алкиламмония.

3. Способ по п. 2, в котором галогенидная соль алкиламмония представляет собой по меньшей мере одно из соединений, имеющих химическую формулу, представленную формулой I,



в которой в качестве R^1 , R^2 и R^3 независимо выбраны C_1 - C_{10} -алкильные группы;

в качестве R^4 выбрана C_1 - C_{10} -алкильная группа или C_6 - C_{10} -арильная группа; и

в качестве X выбран по меньшей мере один атом из F, Cl, Br и I.

4. Молекулярно-ситовый катализатор по п. 3, в котором в качестве R^1 , R^2 и R^3 в формуле I независимо выбраны CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ - или $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -;

R^4 представляет собой CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}$ -, C_6H_5 -, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ - или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -;

причем в качестве n и m независимо выбраны числа 1, 2, 3 или 4.

5. Молекулярно-ситовый катализатор по п. 1, в котором атомное соотношение кремния и алюминия молекулярного сита Na-MOR находится в диапазоне от 6 до 50.

6. Молекулярно-ситовый катализатор по п. 1, в котором деалюминирующая обработка включает по меньшей мере одну обработку из высокотемпературной термической обработки и кислотной обработки.

7. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по любому из пп. 1-6, включающий введение молекулярного сита Na-MOR в обменную реакцию с органической солью аммония, деалюминирующую обработку, обменную реакцию с ионами аммония и дополнительное прокаливание для получения молекулярно-ситового катализатора.

8. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 7, причем способ включает следующие стадии:

(1) введение молекулярного сита Na-MOR в обменную реакцию с органической солью аммония для получения предшествующего материала I;

(2) введение предшествующего материала I в кислотную обработку для получения предшествующего материала II;

(3) введение предшествующего материала II в высокотемпературную термическую обработку для получения предшествующего материала III;

(4) введение предшествующего материала III в обменную реакцию с ионами аммония для получения предшествующего материала IV; и

(5) прокаливание предшествующего материала IV для получения молекулярно-ситового катализатора.

9. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, в котором обменная реакция с органической солью аммония на стадии (1) осуществляется посредством выдерживания молекулярного сита Na-MOR в растворе органической соли аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

10. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 9, в котором концентрация раствора органической соли аммония находится в диапазоне от 0,05 до 1 моль/л.

11. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 9, в котором число раз осуществления обменной реакции с органической солью аммония находится в диапазоне от 2 до 8; и условия для обменной реакции с органической солью аммония означают температуру в диапазоне от 30 до 80°C и продолжительность в диапазоне от 2 до 6 часов.

12. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, в котором кислота, используемая в кислотной обработке на стадии (2), представляет собой по меньшей мере одну из следующих кислот: хлористоводородная кислота, азотная кислота, серная кислота, уксусная кислота, щавелевая кислота и лимонная кислота; и

кислотная обработка на стадии (2) осуществляется в кислом растворе при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

13. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 12, в котором число раз осуществления кислотной обработки находится в диапазоне от 2 до 10; и

кислотная обработка осуществляется в кислом растворе при температуре в диапазоне от 30 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов.

14. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, в котором высокотемпературная термическая обработка на стадии (3) осуществляется в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0 до 100%, при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

15. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 14, в котором высокотемпературная термическая обработка осуществляется в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0 до 100%, при температуре в диапазоне от 350 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов.

16. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, в котором обменная реакция с ионами аммония на стадии (4) осуществляется при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов.

17. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 16, в котором:
число раз осуществления обменной реакции с ионами аммония находится в диапазоне от 2 до 5;

обменная реакция с ионами аммония осуществляется при температуре в диапазоне от 30 до 90°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 6 часов; и

обменная реакция с ионами аммония осуществляется в содержащем ионы аммония растворе, и содержащий ионы аммония раствор представляет собой по меньшей мере один раствор из раствора нитрата аммония, раствора хлорида аммония, раствора сульфата аммония и раствора ацетата аммония.

18. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, в котором высокотемпературная термическая обработка на стадии (5) осуществляется в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов.

19. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 18, в котором высокотемпературная термическая обработка осуществляется в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 400 до 750°C в течение периода времени в диапазоне от 4 до 6 часов.

20. Способ получения молекулярно-ситового катализатора по п. 8, причем способ включает следующие стадии:

а) введение твердого материала, содержащего молекулярное сито Na-MOR, в обменную обработку в растворе галогенидной соли алкиламмония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для

получения предшествующего материала I, причем число раз осуществления обменной обработки находится в диапазоне от 2 до 8;

b) обработка предшествующего материала I кислым раствором при температуре в диапазоне от 30 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала II, причем число раз осуществления обработки кислым раствором находится в диапазоне от 2 до 10;

c) обработка предшествующего материала II в атмосфере с концентрацией пара в диапазоне от 0% до 100%, при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала III;

d) введение предшествующего материала III в обменную обработку в водном растворе нитрата аммония при температуре в диапазоне от 20 до 100°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 10 часов для получения предшествующего материала IV, в котором число раз осуществления обменной обработки находится в диапазоне от 2 до 5; и

e) прокаливание предшествующего материала IV в воздушной атмосфере при температуре в диапазоне от 300 до 800°C в течение периода времени в диапазоне от 2 до 8 часов для получения молекулярно-ситового катализатора.

21. Применение по меньшей мере одного катализатора из молекулярно-ситового катализатора по любому из пп. 1-6 и молекулярно-ситового катализатора, полученного способом по любому из пп. 7-20, в реакции карбонилирования диметилового эфира для получения метилацетата.

22. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира, включающий введение диметилового эфира и введение газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, оборудованный каталитическим слоем, для осуществления контакта с катализатором для получения метилацетата;

причем катализатор представляет собой по меньшей мере один катализатор из молекулярно-ситового катализатора по любому из пп. 1-6 и молекулярно-ситового катализатора, полученного способом по любому из пп. 7-20.

23. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира по п. 22, в котором реакцию осуществляют в следующих условиях:

температура реакции находится в диапазоне от 150 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, и отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 5 ч⁻¹; и

молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 30:1.

24. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира по п. 23, в котором реакцию осуществляют в следующих условиях:

температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа, и отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4,0 ч⁻¹; и

молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 20:1.

25. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира по п. 23, в котором реакцию осуществляют в следующих условиях:

температура реакции находится в диапазоне от 170 до 260°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа, и отнесенная к массе катализатора объемная скорость введения диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 4,0 ч⁻¹; и

молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2:1 до 15:1.

26. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира по п. 22, в котором вводимый газ, содержащий монооксид углерода, содержит от 15% до 100% монооксида углерода по объему.

27. Способ получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира по п. 26, в котором вводимый газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит по меньшей мере один из следующих газов: водород, азот, гелий, аргон, диоксид углерода, метан и этан.