

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042639**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.07

(21) Номер заявки
202090765

(22) Дата подачи заявки
2017.09.29

(51) Int. Cl. **C07C 69/14** (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 67/37 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛАЦЕТАТА И/ИЛИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(43) **2020.07.31**

(86) **PCT/CN2017/104609**

(87) **WO 2019/061358 2019.04.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЗ (CN)**

(56) CN-A-1295550
CN-A-1295550
CN-A-106365995
CN-A-101910099
CN-A-1171391

(72) Изобретатель:
**Лю Хончао, Чжу Вэньлянь, Лю
Чжунминь, Лю Юн, Лю Шипин, Вэнь
Фуди, Ни Юмин, Ма Сианьган (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) Способ прямого получения метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа, где реакционный процесс осуществляют по меньшей мере в двух реакционных зонах, причем способ включает: введение исходного материала, содержащего синтез-газ, в первую реакционную зону для вступления в контакт и реакции с катализатором на основе металла; обеспечение поступления получаемого выходящего потока во вторую реакционную зону, непосредственно или после добавления монооксида углерода, таким образом, что он вступает в контакт и реагирует с твердым кислотным катализатором; разделение получаемого выходящего потока с получением продукта, представляющего собой ацетат и/или уксусную кислоту, и необязательное возвращение остаточной части, которая поступает в первую реакционную зону и/или вторую реакционную зону для повторного использования в реакции. В настоящей заявке предложен новый способ прямого превращения синтез-газа в метилацетат и/или уксусную кислоту, причем способ отличается простой технологической процедурой и высокой селективностью в отношении продукта. Согласно способу селективность в отношении продукта, представляющего собой метилацетат или уксусную кислоту, составляет более чем 93%, причем количество метилацетата и уксусной кислоты можно регулировать в течение процесса, и, таким образом, способ имеет огромные перспективы промышленного применения.

B1

042639

042639

B1

Область техники настоящего изобретения

Изобретение относится к способу прямого превращения синтез-газа с получением метилацетата и/или уксусной кислоты.

Уровень техники настоящего изобретения

Метилацетат представляет собой бесцветную пахнущую жидкость, которая имеет невысокую токсичность и сильную растворяющую способность и является превосходным растворителем для целлюльзы и аэрозолей. В химической промышленности метилацетат представляет собой важное промежуточное вещество, из которого можно получать последующие продукты, включая этанол, уксусную кислоту, уксусный ангидрид, метилакрилат, винилацетат, ацетамид и т.д., и имеет весьма широкие перспективы применения.

Уксусная кислота представляет собой важную органическую кислоту, которую можно использовать для получения винилацетата, уксусного ангидрида, ацетата целлюлозы, ацетатов металлов и других ацетатов. Уксусную кислоту также используют в качестве растворителя и исходного материала в промышленном производстве пестицидов, фармацевтических препаратов, красителей и других промышленных продуктов. Уксусную кислоту широко используют в фармацевтическом производстве, печатании на текстильных материалах и резиновой промышленности.

В настоящее время применяют следующие основные способы синтеза метилацетата: реакционная дистилляция метанола и уксусной кислоты, представляющих собой исходные материалы; синтез посредством дегидрирования метанола, представляющего собой исходный материал; одностадийный способ карбонилирования метанола с применением метанола и СО, представляющих собой исходные материалы; гомологизация метилформиата и карбонилирование диметилового эфира. Основным промышленным способом получения уксусной кислоты представляет собой карбонилирование метанола с применением катализатора на основе соединений Rh(I) или Ir(I) и получением уксусной кислоты. Поскольку в этом способе применяют катализаторы на основе драгоценных металлов, а также получают галогеноводород, установлены чрезвычайно высокие требования к производственному оборудованию.

Получение широкого разнообразия основных химических исходных материалов и имеющих высокую добавленную стоимость чистых химических веществ с применением синтез-газа, представляющего собой исходный материал, превратилось в актуальное направление в области катализа. В последние годы прямое получение этанола из синтез-газа представляет собой новый способ получения этанола. С точки зрения процесса и стоимости, способ прямого получения этанола из синтез-газа занимает непродолжительное время, по эксплуатационным расходам он является относительно экономичным, и соответствующие капиталовложения являются низкими. Однако с точки зрения термодинамики и кинетики оказывается затруднительной остановка реакции на стадии целевого продукта, представляющего собой этанол. Поскольку прямое получение этанола из синтез-газа представляет собой сильно экзотермическую реакцию, первая проблема, которая должна быть решена, представляет собой проблему селективности и допустимого отклонения. Что касается фактических результатов реакции, наблюдается широкое разнообразие продуктов. Они представляют собой не только многочисленные кислородные побочные продукты С₂, такие как ацетальдегид и уксусная кислота, но также алканы и олефины С₂-С₅. Селективность в отношении этанола не является идеальной, и выход оказывается низким.

При этом катализатор на основе родия имеет эксплуатационные характеристики, позволяющие селективно синтезировать кислородные соединения С₂ с применением синтез-газа. Однако применение драгоценного металла, такого как родий, значительно увеличило стоимость получения этанола, и при этом производство родия является ограниченным. Существуют огромные сложности крупномасштабного развития и применения, которые стали фактором, ограничивающим промышленное внедрение этого технологического пути. Значительное сокращение применения родия или замена родия катализаторами на основе недорогих металлов представляет собой эффективный путь промышленного внедрения этой технологии, но в настоящее время прогресс является относительно медленным.

В документе CN106365995А Даляньского института химической физики раскрыт способ получения метилацетата посредством карбонилирования с применением исходного газа, содержащего диметиловый эфир и монооксид углерода, в реакторе, содержащем кислотное молекулярное сито на основе цеолита ЕМТ в качестве катализатора. Согласно соответствующей технологии Даляньского института химической физики успешно введен в эксплуатацию и устойчиво работает промышленный демонстрационный проект по производству 100000 тонн этанола на основе угля. Однако внимание исследователей всегда было сосредоточено на прямом получении кислородных соединений с применением синтез-газа в качестве исходного материала. Согласно настоящему изобретению синтез-газ применен в качестве исходного материала в целях создания нового способа прямого синтеза метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа, причем этот способ отличается высокой селективностью в отношении продукта, мягкими условиями реакции, простотой процесса и имеет огромные перспективы промышленного применения.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы преодолеть некоторые или все из проблем предшествующего уровня техники и предложить новую технологию превращения синтез-газа и новый способ получения метилацетата и уксусной кислоты.

Для этой цели настоящее изобретение предлагает способ прямого получения метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа, где реакционный процесс осуществляют по меньшей мере в двух реакционных зонах, и способ включает:

а) введение исходного материала, содержащего синтез-газ, в первую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метанол и/или диметиловый эфир;

б) обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону, непосредственно или после добавления монооксида углерода, таким образом, что он вступает в контакт с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реагирует с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту;

с) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой ацетат и/или уксусную кислоту, и необязательное возвращение остаточной части, которая поступает в первую реакционную зону и/или вторую реакционную зону для повторного использования в реакции;

причем объемное содержание вводимого синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10% до 100%, и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10;

температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 МПа до 20,0 МПа; и

температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 МПа до 20,0 МПа.

Предпочтительно катализатор на основе металла в первой реакционной зоне представляет собой катализатор для синтеза метанола или диметилового эфира.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор во второй реакционной зоне содержит одно или несколько молекулярных сит, выбранных из молекулярных сит на основе цеолитов FER, MFI, MOR, ETL, MFS, MTF, EMТ и молекулярных сит, получаемых в качестве продуктов посредством модификации молекулярных сит на основе цеолитов с применением пиридина или элементов, не представляющих собой каркасные составляющие элементы.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор представляет собой водородную форму молекулярного сита на основе цеолита, или содержит от 10% до 95 мас.% водородной формы и оставшуюся матрицу, или представляет собой молекулярное сито, получаемое в качестве продукта посредством модификации водородной формы с применением пиридина; причем матрица представляет собой одно или несколько веществ, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния, каолина и оксида магния.

Предпочтительно первая реакционная зона и/или вторая реакционная зона находятся в реакторе с неподвижным слоем, и реактор с неподвижным слоем предпочтительно представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем.

Предпочтительно первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона, соответственно, находятся в различных реакторах, соединенных последовательно.

Предпочтительно синтез-газ в исходном материале содержит от 50% до 100 об.% монооксида углерода и водорода и от 0% до 50 об.% одного или нескольких неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода.

Предпочтительно температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 190°C до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1,0 МПа до 15,0 МПа; и температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 190°C до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1,0 МПа до 15,0 МПа.

Настоящее изобретение включает, не ограничиваясь ими, следующие благоприятные эффекты:

1. предложен новый способ прямого и направленного синтеза метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа;

2. способ согласно настоящему изобретению отличается высокой селективностью в отношении продукта, мягкими условиями реакции, простотой процесса и имеет огромные перспективы промышленного применения.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена технологическая схема прямого получения метилацетата/уксусной кислоты из синтез-газа согласно варианту осуществления настоящего изобретения, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе.

На фиг. 2 представлена технологическая схема прямого получения метилацетата/уксусной кислоты из синтез-газа согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в различных реакторах.

Подробное раскрытие варианта осуществления настоящего изобретения

Посредством сочетания катализатора и нового реакционного процесса настоящее изобретение по-

звляет применять синтез-газ с катализаторами на основе недорогих металлов и катализаторами на основе молекулярных сит для селективного получения метилацетата и/или уксусной кислоты в определенных условиях, что значительно упрощает процесс карбонилирования с получением метилацетата и/или уксусной кислоты, сокращает производственные и эксплуатационные расходы, открывая при этом новый способ прямого превращения синтез-газа.

Настоящее изобретение предлагает способ прямого получения метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа. Синтез-газ, представляющий собой исходный материал, пропускают через реактор, содержащий катализатор на основе металла, такой как катализатор на основе меди, и твердый кислотный катализатор, такой как кислотный катализатор на основе молекулярного сита. Метилацетат и/или уксусную кислоту получают в условиях температуры реакции в диапазоне от 190°C до 290°C, давления реакции в диапазоне от 0,5 МПа до 20,0 МПа и объемной скорости в диапазоне от 1500 ч⁻¹ до 20000 ч⁻¹.

Способ согласно настоящему изобретению включает следующие процессы: введение в контакт газообразного материала, содержащего синтез-газ, с катализатором на основе металла в первой реакционной зоне и реакция с получением выходящего потока, содержащего метанол и/или диметиловый эфир; непосредственный контакт реакционноспособного выходящего потока с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реакция или контакт реакционноспособного выходящего потока, в который был добавлен исходный газообразный материал, содержащий монооксид углерода, с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реакция. После реакции получают кислородсодержащий продукт, содержащий метилацетат и/или уксусную кислоту, и селективность в отношении продукта, представляющего собой метилацетат или уксусную кислоту, составляет более чем 93%.

Более конкретно, в способе прямого получения метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа, где реакционный процесс осуществляют по меньшей мере в двух реакционных зонах, способ включает:

а) введение исходного материала, содержащего синтез-газ, в первую реакционную зону, где он вступает в контакт с катализатором на основе металла в первой реакционной зоне и реагирует с получением выходящего потока, содержащего метанол и/или диметиловый эфир;

б) обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону, непосредственно или после добавления монооксида углерода, таким образом, что он вступает в контакт с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реагирует с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту;

в) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой ацетат и/или уксусную кислоту, и необязательное возвращение остаточной части, которая поступает в первую реакционную зону и/или вторую реакционную зону для повторного использования в реакции;

причем объемное содержание вводимого синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10% до 100%, и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10;

температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 МПа до 20,0 МПа; и температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 МПа до 20,0 МПа.

В способе согласно настоящему изобретению катализатор на основе металла в первой реакционной зоне представляет собой катализатор для синтеза метанола или диметилового эфира.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительно твердый кислотный катализатор во второй реакционной зоне содержит любое молекулярное сито или любое сочетание молекулярных сит на основе цеолитов, имеющих структуры FER, MFI, MOR, ETL, MFS, MTF или EMT, или продуктов, получаемых посредством модификации элементами, не представляющими собой составляющие элементы (такие как Fe, Ga, Cu, Ag и т.д.) каркаса молекулярного сита, которые удовлетворяют приведенным выше характеристикам, или посредством модификации пиридином, или смесь множества молекулярных сит, которые удовлетворяют приведенным выше характеристикам.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор представляет собой водородную форму молекулярного сита на основе цеолита или содержит от 10% до 95 мас.% водородной формы и остаток, состоящий из матрицы, или он представляет собой молекулярное сито, получаемое в качестве продукта посредством модификации водородной формы с применением пиридина; предпочтительнее; матрица представляет собой любое вещество или смесь любых веществ, представляющих собой оксид алюминия, диоксид кремния, каолин и оксид магния.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительно каждый из реакторов для первой реакционной зоны и второй реакционной зоны представляет собой реактор с неподвижным слоем, предпочтительно трубчатый реактор с неподвижным слоем.

В способе согласно настоящему изобретению первая реакционная зона и вторая реакционная зона могут находиться в одном и том же реакторе, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона

могут находиться в различных реакторах, соединенных последовательно.

В способе согласно настоящему изобретению, помимо монооксида углерода и водорода, синтез-газ, представляющий собой исходный материал, также может содержать любой неактивный газ или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода. Предпочтительно в синтез-газе, представляющем собой исходный материал, объемное процентное содержание монооксида углерода и водорода находится в диапазоне от 50% до 100%; объемное процентное содержание одного или нескольких газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода, находится в диапазоне от 0% до 50%.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления условия реакции в первой реакционной зоне определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 МПа до 15,0 МПа; условия реакции во второй реакционной зоне определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 180°C до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 МПа до 15,0 МПа.

Настоящее изобретение конкретно проиллюстрировано следующими примерами, но настоящее изобретение не ограничено указанными примерами.

Катализатор на основе металла.

Катализатор на основе металла представлял собой катализатор на основе меди, который получали следующим образом: в лабораторном стакане 96,80 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15,60 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 14,71 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 2000 мл деионизированной воды, получая смешанный водный раствор нитратов металлов. В другом лабораторном стакане 72,62 г концентрированного водного раствора аммиака (от 25 до 28%) разбавляли, используя 1500 мл деионизированной воды, и раствор аммиака интенсивно перемешивали при комнатной температуре, а затем полученный смешанный водный раствор нитратов металлов медленно добавляли в раствор аммиака, причем продолжительность добавления составляла приблизительно 60 минут. Раствор фильтровали с получением осадка и значение pH осадка устанавливали на уровне 10,0, используя другой водный раствор аммиака. После перемешивания в течение 200 минут осадок оставляли для выдерживания в течение 36 часов. Затем осадок промывали деионизированной водой до нейтрального состояния и центрифугировали. Полученный осадок высушивали в печи при 120°C в течение 24 часов. Высушенный образец помещали в муфельную печь, нагревали до 400°C при скорости увеличения температуры 1°C/мин и прокаливали в течение 5 часов с получением прокаленного образца. Затем 1,41 г $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1,36 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл деионизированной воды, водный раствор марганца и никеля вводили в прокаленный образец способом погружения и испаряли при 80°C для удаления избытка растворителя. Образец высушивали в печи при 120°C в течение 24 часов. После высушивания образец помещали в муфельную печь, нагревали до 400°C при скорости увеличения температуры 1°C/мин и прокаливали в течение 3 часов с получением образца катализатора, который был обозначен как катализатор А.

Катализатор на основе металла используемый согласно настоящему изобретению также может быть получен посредством механического смешивания катализатора А и водородной формы наноматериала ZSM-5 (Si/Al = 19) при соотношении 2:1, и он был обозначен как катализатор В.

Источник исходного материала молекулярного сита

В ходе эксперимента некоторые из материалов молекулярных сит могут быть непосредственно закуплены на коммерческой основе, а другие материалы молекулярных сит могут быть синтезированы согласно существующей родственной литературе, причем конкретные источники представлены в табл. 1.

Таблица 1

Источники различных материалов молекулярных сит и соотношения кремния и алюминия

Материал молекулярного сита	Источник	Способ получения	Соотношение Si/Al
NaMOR (морденит)	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	6,5
NaMOR (морденит)	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	15
NaSM-35	Катализаторный завод компании Aoke	Покупка	79
NaZSM-5	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	50
NaEMT	Даляньский институт химической физики	Синтез	4
NaEMT	Даляньский институт химической физики	Синтез	25
Na-EU-12	Даляньский институт химической физики	Синтез	10
Na-MCM-65	Даляньский институт химической физики	Синтез	50
Na-MCM-35	Даляньский институт химической физики	Синтез	100
Na-M-MOR*	Даляньский институт химической физики	Синтез	16,5

* Na-M-MOR представляет собой морденит, модифицированный элементами, не представляющими собой каркасные составляющие элементы, и получаемый посредством синтеза на месте применения, причем М представляет собой модифицирующий атом металла, и молекулярные сита, модифицированные металлами Fe, Ga, Cu и Ag, получают в течение процесса получения, соответственно, и при этом содержание модифицирующего металла составляет 0,9%.

Твердый кислотный катализатор.

Образец в водородной форме получали следующим образом.

Молекулярное сито в натриевой форме согласно табл. 1 подвергали ионному обмену с NH_4NO_3 , высушивали и прокаливали с получением молекулярного сита в водородной форме. Например, способ получения типичного образца в водородной форме осуществляли следующим образом: в реактор для гидротермального синтеза, содержащий предварительно приготовленный водный раствор 1 моль/л NH_4NO_3 , добавляли порошок молекулярного сита NaMOR при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, составляющем 1:10, и ионный обмен осуществляли в течение 2 часов при 80°C в условиях перемешивания, фильтровали в вакууме и промывали водой. После трехкратного последовательного осуществления ионообменной реакции осадок высушивали при 120°C в течение ночи и прокаливали в течение 4 часов при 550°C с получением требуемого образца катализатора HMOR.

Содержащие матрицу формованные образцы в водородной форме получали посредством экструзионного формования. Например, способ получения типичного формованного образца осуществляли следующим образом: 80 г Na-MOR и 20 г оксида алюминия тщательно перемешивали и в смесь добавляли от 5 до 15% азотной кислоты. Образец, из которого был замешан шарик, подвергали экструзии и формованию с помощью экструдера. Экструдированный образец высушивали при 120°C и прокаливали при 550°C в течение 4 часов, а затем использовали способ получения образца в водородной форме, чтобы получать содержащие матрицу формованные образцы в водородной форме.

Были получены модифицированные пиридином образцы в водородной форме. Типичный способ получения осуществляли следующим образом: 10 г образца в водородной форме загружали в трубчатый реактор и постепенно нагревали до температуры от 300 до 550°C в атмосфере азота, продуваемого со скоростью 100 мл/мин, выдерживали в течение от 2 до 6 часов, а затем вводили пиридин в токе азота и осуществляли обработку при температуре от 200 до 400°C в течение от 2 до 8 часов, чтобы получать модифицированные пиридином образцы. Образцы обозначали H-M-ру, где М представляет собой наименование молекулярного сита.

В табл. 2 представлен ряд образцов, полученных согласно описанным выше способам.

Таблица 2
Ряд полученных образцов и составы образцов

Номер катализатора	Катализатор	Соотношение Si/Al молекулярного сита	Содержание молекулярного сита	Тип матрицы	Содержание матрицы
1#	H-MOR	6,5	100%	-	0%
2#	H-MOR	6,5	50%	диоксид кремния + оксид алюминия + оксид магния (массовое соотношение 2:2:1)	50%
3#	H-MOR	15	80%	оксид алюминия	20%
4#	H-ZSM-35	79	80%	каолин	20%
5#	H-ZSM-5	50	70%	оксид алюминия	30%
6#	H-EMT	4	80%	оксид алюминия	20%
7#	H-EMT	25	80%	оксид алюминия	20%
8#	H-EU-12	10	80%	оксид алюминия	20%
9#	H-MCM-65	50	80%	оксид алюминия	20%
10#	H-MCM-35	100	90%	оксид алюминия	10%
11#	H-MOR-ру	15	80%	оксид алюминия	20%
12#	H-EMT-ру	25	80%	оксид алюминия	20%
13#	H-Fe-MOR	16,5	100	-	0%
14#	H-Cu-MOR	16,5	100	-	0%
15#	H-Ag-MOR	16,5	100	-	0%
16#	H-Ga-MOR	16,5	100	-	0%

Сравнительный пример 1.

В реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 16 мм, загружали 1 г катализатора А, температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 220°C. Давление в реакционной системе повышали до 5 МПа, используя H₂ и СО. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока H₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 3.

Сравнительный пример 2.

В реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 16 мм, загружали 1 г катализатора В, температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 220°C. Давление в реакционной системе повышали до 5 МПа, используя H₂ и СО. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока H₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 3.

Сравнительный пример 3.

В реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 16 мм, загружали 1 г катализатора, представляющего собой молекулярное сито, температуру повышали до 240°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 220°C. Давление в реакционной системе повышали до 5 МПа, используя H₂ и СО. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока H₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты сравнительных примеров

Сравнительный пример	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
1	27,32	0	99,87	0	0	0	0,13
2	38,67	30,94	0,42	67,38	0	0	1,26
3	0	0	0	0	0	0	0

Пример 1.

Первая реакционная зона и вторая реакционная зона были расположены в одном и том же реакторе; на фиг. 1 представлена конкретная реакционная схема, в которой обеспечивали введение синтез-газа, представляющего собой исходный материал, в первую реакционную зону I для вступления в контакт с катализатором на основе металла в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метанол и/или диметиловый эфир; обеспечивали введение выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону II для вступления в контакт с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту; выходящий поток из второй реакционной зоны разделяли с получением продукта, представляющего собой ацетат и/или уксусную кислоту; остаточную часть возвращали для введения в первую реакционную зону в целях повторного использования в реакции.

Последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди А и 1 г твердого кислотного катализатора 11# в первую реакционную зону I (верхний конец) и вторую реакционную зону II (нижний конец) в реакторе с неподвижным слоем, имеющем внутренний диаметр 16 мм, соответственно. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру устанавливали на уровне температуры реакции (см. подробности в табл. 4). Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя Н₂ и СО. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 4.

Таблица 4
Результаты реакции при различных температурах реакции

Температура реакции	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
200	10,5	0,0	1,42	9,6	80,1	7,5	1,38
230	29,4	0,0	3,83	17,3	58,7	18,6	1,57
250	36,2	0,0	5,0	27,3	51,7	12,2	3,8
270	48,6	0,0	6,4	37,3	43,6	5,5	7,2
360	89,2	0,0	0	0	3,2	93,5	3,3

Пример 2.

Аналогично процедуре примера 1, в первую реакционную зону загружали 1 г катализатора А, и во вторую реакционную зону загружали 1 г различных твердых кислотных катализаторов (1-10# и 12-16#, см. табл. 5), и температура реакции составляла 230°C. Другие условия были такими же, как в примере 1. Конкретные результаты реакции представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты реакции для различных катализаторов на основе молекулярных сит

Номер катализатора	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
1#	26,8	0,0	0,23	9,78	72,40	17,14	0,45
2#	17,6	0,0	0,12	14,9	71,50	12,95	0,53
3#	13,5	0,0	0,05	8,70	85,78	5,26	0,21
4#	21,4	0,0	0,90	15,60	62,30	19,30	1,90
5#	15,8	0,0	2,80	68,70	3,20	0,00	28,5
6#	23,3	0,0	1,10	11,80	62,30	23,5	1,30
7#	25,8	0,0	0,90	8,65	63,80	24,53	2,12
8#	20,1	0,0	0,10	23,50	75,10	1,10	0,20
9#	17,6	0,0	0,38	31,60	63,10	4,53	0,39
10#	18,7	0,0	0,69	27,90	68,20	2,32	0,89
12#	31,2	0,0	0,81	10,30	68,70	19,8	0,39
13#	16,1	1,8	2,90	16,31	60,7	17,73	2,37
14#	17,3	5,6	0,63	14,42	59,6	19,18	0,57
15#	16,8	0,7	1,83	11,80	61,3	24,16	0,21
16#	15,9	0,3	0,56	13,38	60,2	25,05	0,51

Пример 3.

Аналогично процедуре примера 1, последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди А и 1 г катализатора, представляющего собой молекулярное сито 11#, в верхний конец и нижний конец реактора с неподвижным слоем, имеющего внутренний диаметр 16 мм. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 230°C. Давление в реакционной системе повышали, используя Н₂ и СО (см. табл. 6). Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 30 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты реакции при различных давлениях реакции

Давление реакции	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
1	21,3	0,0	6,93	22,1	53,7	15,6	1,67
5	33,4	0,0	2,7	12,9	63,7	19,6	1,10
8	36,8	0,0	0,1	8,8	71,7	19,1	0,3
15	53,8	0,0	0,1	1,8	95,7	2,2	0,2

Пример 4.

Аналогично процедуре примера 1, последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди А и 1 г катализатора, представляющего собой молекулярное сито 11#, в верхний конец и нижний конец реактора с неподвижным слоем, имеющего внутренний диаметр 16 мм. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 230°C. Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя Н₂ и СО. Полная скорость потока СО и Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Соотношения СО и Н₂ представлены в табл. 7. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 7.

Таблица 7
Результаты реакции при различных соотношениях CO/H₂

Соотношение CO/H ₂	Процентная степень превращения	Селективность в отношении продуктов (%)					
		CO ₂	Метанол	Диметилловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
	CO (%)						
0,5	32,3	0,0	6,6	45,5	38,3	7,5	2,1
2	18,7	0,0	2,71	10,7	62,2	21,8	2,59
3	9,6	0,0	0,98	3,5	78,3	16,6	0,62
8	3,6	0,0	0	1,5	94,8	3,5	0,2
10	2,5	0,0	0	1,4	94,9	3,6	0,1

Пример 5.

Аналогично процедуре примера 1, последовательно загружали 1 г катализатора и 1 г катализатора, представляющего собой молекулярное сито 11#, в верхний конец и нижний конец реактора с неподвижным слоем, имеющего внутренний диаметр 16 мм. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до 230°C. Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа. Соотношение CO и H₂ составляло 3, и реакционная атмосфера также содержала метанол и диметилловый эфир. Полная скорость потока газа составляла 60 мл/мин в стандартных условиях. Конкретные соотношения представлены в таблице. Селективность в отношении метанола и диметиллового эфира в продуктах реакции не была вычислена. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 8.

Таблица 8
Результаты реакции в реакционной атмосфере, содержащей метанол и диметилловый эфир

CO (мл/мин)	Метанол (мл/мин)	Диметилловый эфир (мл/мин)	Процентная степень превращения CO (%)	Селективность в отношении продуктов (%)			
				CO ₂	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
40	0	6,7	13,4	0	97,1	2,4	0,5
40	6,7	0	10,2	0	77,9	21,6	0,5

Пример 6.

Аналогично процедуре примера 1, последовательно загружали 1 г катализатора и 1 г катализатора, представляющего собой молекулярное сито 11#, в верхний конец и нижний конец реактора с неподвижным слоем, имеющего внутренний диаметр 16 мм. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до уровня 250°C. Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя H₂ и CO. Соотношение CO и H₂ составляло 3. Полная скорость потока газа и результаты каталитической реакции представлены в табл. 9.

Таблица 9
Результаты реакции при различных объемных скоростях реакции

Полная скорость потока газа (мл/мин)	Процентная степень превращения CO (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		CO ₂	Метанол	Диметилловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
0	22,1	0,0	2,01	5,5	63,3	25,8	3,39
120	9,6	0,0	6,01	27,5	48,3	17,5	0,69
650	3,8	0,0	9,2	30,5	45,3	14,3	0,7

Пример 7.

Аналогично процедуре примера 1, различные количества (см. табл. 10 подробно) катализатора на основе меди А и различные количества (см. табл. 10 подробно) катализатора 11# последовательно загружали в верхний конец и нижний конец реактора с неподвижным слоем, имеющего внутренний диаметр 16 мм. Температуру повышали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% H₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали до уровня 230°C. Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя H₂ и CO. Скорость потока CO в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока H₂ в стандартных условиях составляла 30 мл/мин. Результаты каталитической реакции представлены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты реакции при различных соотношениях загрузки катализатора

Катализатор		Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
A	11#		СО ₂	Метанол	Диметилловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
1	2	34,6	0,0	0,8	5,3	85,9	7,1	0,9
1	3	38,9	0,0	0,5	2,1	89,1	7,6	0,7
1	5	42,5	0,0	0,1	1,5	91,0	7,2	0,2
2	1	41,7	0,0	10,3	39,7	45,2	4,3	0,5
3	1	55,8	0,0	15,7	42,3	41,0	0,9	0,1

Пример 8.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был, в основном, аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1. Последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди А и 1 г катализатора карбонилирования на основе молекулярного сита 11# в первый реактор и второй реактор, соответственно, причем внутренний диаметр реакторов составлял 16 мм. Катализатор в первой реакционной зоне нагревали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов, а затем температуру снижали. Давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя Н₂ и СО. Состояние исходного материала в первой реакционной зоне было определено следующим образом. Температура реакции составляла 250°C. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Выходящий поток из первой реакционной зоны поступал во вторую реакционную зону, в то время как монооксид углерода добавляли во вторую реакционную зону (стандартные условия 30 мл/мин), выходящий поток из первой реакционной зоны и добавляемый монооксид углерода совместно поступали во вторую реакционную зону. Результаты реакции при температурах 190, 210, 230, 280 и 300°C во втором реакторе представлены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты реакции при различных температурах реакции во второй реакционной зоне

Температура реакции (°C)	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметилловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
190	27,50	0,0	1,20	78,3	20,2	0,00	0,3
210	33,75	0,0	0,05	28,6	71,8	0,00	0,45
230	40,00	0,0	0,00	0,0	66,7	32,4	0,9
280	48,75	0,0	0,00	0,0	5,3	93,7	1,0
300	50,00	0,0	0,00	0,0	0,00	98,5	1,5

Пример 9.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1.

Последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди А и 1 г катализатора карбонилирования на основе молекулярного сита 11# в первый реактор и второй реактор, соответственно, причем внутренний диаметр реакторов составлял 16 мм. Катализатор в первой реакционной зоне нагревали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов. Когда температуру затем снижали до 190, 220, 250, 280 и 300°C, давление в реакционной системе повышали до 2 МПа, используя Н₂ и СО.

Состояние исходного материала в первой реакционной зоне было определено следующим образом. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Выходящий поток из первой реакционной зоны поступал во вторую реакционную зону, в то время как монооксид углерода добавляли во вторую реакционную зону (стандартные условия 30 мл/мин); выходящий поток из первой реакционной зоны и добавляемый монооксид угле-

рода совместно поступали во вторую реакционную зону. Результаты реакции при температуре 230°C во втором реакторе представлены в табл. 12.

Таблица 12

Результаты реакции при различных температурах реакции в первой реакционной зоне

Температура реакции (°С)	Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
190	12,00	0,0	0,0	0,00	0,00	99,5	0,5
220	31,00	0,0	0,05	0,00	0,00	99,3	0,45
250	43,33	0,0	0,00	0,00	73,6	25,5	0,9
280	53,60	0,0	0,00	15,27	82,85	0,88	1,0
300	63,50	0,0	0,00	32,37	65,43	0,70	1,5

Пример 10.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1.

Катализатор на основе меди А и катализатор карбонилирования на основе молекулярного сита 11# последовательно загружали в первый реактор и второй реактор, соответственно, см. в табл. 10 загрузку катализатора. Внутренний диаметр реакторов составлял 16 мм. Катализатор в первой реакционной зоне нагревали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов. Когда температуру затем снижали до 230°C, давление в реакционной системе повышали до 5 МПа, используя Н₂ и СО. Состояние исходного материала в первой реакционной зоне было определено следующим образом. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Выходящий поток из первой реакционной зоны поступал во вторую реакционную зону, в то время как монооксид углерода добавляли во вторую реакционную зону (стандартные условия 30 мл/мин); выходящий поток из первой реакционной зоны и добавляемый монооксид углерода совместно поступали во вторую реакционную зону. Результаты реакции при температуре 230°C во втором реакторе представлены в табл. 13.

Таблица 13

Результаты реакции при различных температурах реакции в первой реакционной зоне

Катализатор		Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
А	11#		СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
1	2	60,2	0,00	0,00	0,00	48,20	51,70	0,1
1	3	66,7	0,00	0,00	0,00	16,12	83,73	0,15
1	5	70,8	0,00	0,00	0,00	2,38	97,12	0,5
2	1	57,2	0,00	0,00	30,18	69,02	0,00	0,8
3	1	63,3	0,00	0,00	40,04	59,06	0,00	0,9

Пример 11.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1.

Последовательно загружали 1 г катализатора на основе меди В и 1 г катализатора карбонилирования на основе молекулярного сита 11# в первый реактор и второй реактор, соответственно, причем внутренний диаметр реакторов составлял 16 мм. Катализатор в первой реакционной зоне нагревали до 260°C, и реактор выдерживали в атмосфере 5 об.% Н₂ + 95 об.% N₂ в течение 24 часов. Когда температуру затем снижали до 230°C, давление в реакционной системе повышали до 5 МПа, используя Н₂ и СО. Состояние исходного материала в первой реакционной зоне было определено следующим образом. Скорость потока СО в стандартных условиях составляла 30 мл/мин, и скорость потока Н₂ в стандартных условиях составляла 60 мл/мин. Выходящий поток из первой реакционной зоны поступал во вторую реакционную зону, в то время как монооксид углерода добавляли во вторую реакционную зону (стандартные условия 30 мл/мин); выходящий поток из первой реакционной зоны и добавляемый монооксид углерода совместно

поступали во вторую реакционную зону. Результаты реакции при температуре 230°C во втором реакторе представлены в табл. 14.

Таблица 14

Результаты реакции при загрузке катализатора В в первую реакционную зону

Процентная степень превращения СО (%)	Селективность в отношении продуктов (%)					
	СО ₂	Метанол	Диметиловый эфир	Метилацетат	Уксусная кислота	Другие
40,2	29,2	0,00	0,00	69,3	0,8	0,7

Настоящее изобретение подробно описано выше, но настоящее изобретение не ограничено конкретными вариантами осуществления, описанными в настоящем документе. Специалисты в данной области техники могут понять, что могут быть произведены другие изменения и модификации без выхода за пределы объема настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения определен прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ прямого получения метилацетата и/или уксусной кислоты из синтез-газа, причем реакционный процесс осуществляют по меньшей мере в двух реакционных зонах, и способ включает:

а) введение исходного материала, содержащего синтез-газ, в первую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего диметиловый эфир;

б) обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону, непосредственно или после добавления монооксида углерода, таким образом, что он вступает в контакт с твердым кислотным катализатором во второй реакционной зоне и реагирует с получением выходящего потока, содержащего метилацетат;

с) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой ацетат и/или уксусную кислоту;

причем объемное содержание вводимого синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10% до 100%, и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10;

температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 250°C до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 8 МПа до 15 МПа; и температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 210°C до 230°C, давление реакции находится в диапазоне от 8 МПа до 15 МПа;

в котором твердый кислотный катализатор во второй реакционной зоне содержит Н-ЕМТ-ру молекулярное сито или одно или несколько молекулярных сит, выбранных из водородной формы молекулярных сит на основе цеолитов ETL, MTF и EMT.

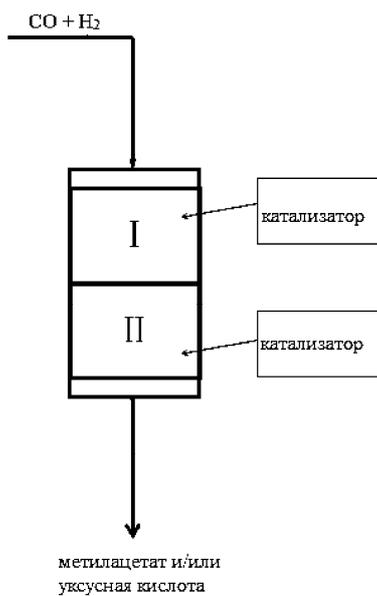
2. Способ по п.1, в котором катализатор на основе металла в первой реакционной зоне представляет собой катализатор для синтеза диметилового эфира.

3. Способ по п.1, в котором твердый кислотный катализатор содержит от 10% до 95 мас.% Н-ЕМТ-ру молекулярного сита или водородную форму молекулярного сита и остаток, состоящий из матрицы, причем матрица представляет собой одно или несколько веществ, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния, каолина и оксида магния.

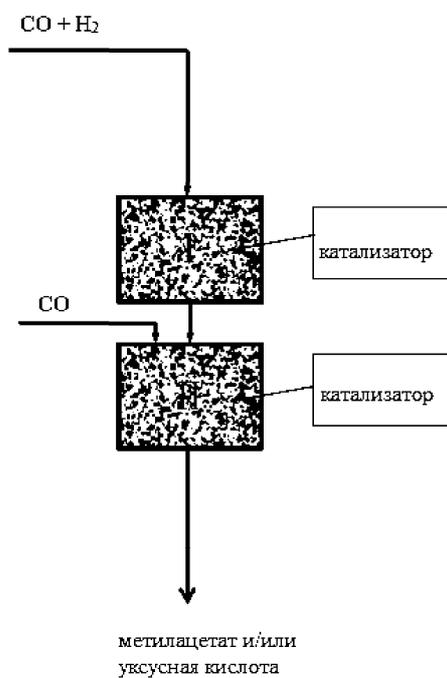
4. Способ по п.1, в котором первая реакционная зона и/или вторая реакционная зона находятся в реакторе с неподвижным слоем, причем реактор с неподвижным слоем предпочтительно представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем.

5. Способ по п.1, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона, соответственно, находятся в различных реакторах, соединенных последовательно.

6. Способ по п.1, в котором синтез-газ в исходном материале содержит от 50% до 100 об.% монооксида углерода и водорода и от 0% до 50 об.% одного или нескольких неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода.



Фиг. 1



Фиг. 2

