

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047030**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.27

(21) Номер заявки
202192150

(22) Дата подачи заявки
2019.02.02

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

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛАЦЕТАТА КАРБЕНИЛИРОВАНИЕМ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

(43) **2021.11.03**

(86) **PCT/CN2019/074589**

(87) **WO 2020/155143 2020.08.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЭНС (CN)**

(56) CN-A-106365995
CN-A-106365994
CN-A-106890669
CN-A-106890671
CN-A-101613274

(72) Изобретатель:

**Лю Хончао, Чжу Вэньлян, Лю
Чжунминь, Лю Шипин, Ма Сианьган,
Лю Юн, 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) В изобретении раскрыт способ получения метилацетата карбенилированием диметилового эфира. Способ включает: пропускание диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, через реактор, содержащий твердый кислотный катализатор, для проведения реакции таким образом, чтобы получить метилацетат, причем молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет от 0,05:1 до 0,5:1. Способ имеет следующие преимущества: низкое молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира, высокая степень превращения монооксида углерода, небольшое количество циркулирующего газа, низкие эксплуатационные расходы и т.д.

B1

047030

047030

B1

Область техники настоящего изобретения

Изобретение относится к области катализа, в частности, к способу получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира.

Уровень техники настоящего изобретения

В ходе быстрого развития современной промышленности значительно увеличилось противоречие между производством и потреблением энергии. Будучи основным потребителем энергии и испытывая наибольший дефицит энергии, КНР срочно нуждается в поиске альтернативных источников энергии. Этанол представляет собой чистый источник энергии и проявляет хорошую смешиваемость. Его можно добавлять в бензин в качестве компонента смеси, чтобы частично замещать бензин, увеличивать октановое число и содержание кислорода в бензине, эффективно способствовать полному сгоранию бензина и сокращать выбросы монооксида углерода и углеводородов в автомобильных выхлопных газах. Этанол в качестве частичного заместителя топлива для транспортных средств может способствовать введению структурной диверсификации в существующий сектор горючих материалов КНР. В настоящее время для получения топливного этанола в КНР используют, главным образом, зерновые культуры, в частности кукурузу. Таким образом, КНР занимает третье место в мире в ряду крупнейших производителей и потребителей топливного этанола после Бразилии и США. Однако с учетом действующих в КНР условий все еще существуют многочисленные недостатки в производстве этанола с применением зерна в качестве исходного материала. В будущем основное производство топливного этанола в КНР будет развиваться по пути, не предусматривающему применение пищевых источников.

Осуществляемое с применением угольных ресурсов производство этанола из синтетического газа представляет собой важное направление развития современной углехимической промышленности КНР и имеет широкие рыночные перспективы. Оно имеет огромное стратегическое значение и представляет собой весьма перспективный путь, обеспечивающий применение исключительно угольных ресурсов, преодолевающий проблему дефицита нефтяных ресурсов и повышающий уровень энергетической безопасности КНР. В настоящее время технологический процесс превращения угля в этанол осуществляется по следующим основным путям: (1) один путь представляет собой процесс непосредственного получения этанола из синтетического газа; однако в таком технологическом процессе требуется катализатор на основе благородного металла родия, но такой катализатор имеет высокую стоимость, а производство родия является ограниченным; (2) другой путь представляет собой процесс превращения синтетического газа в этанол посредством гидрирования уксусной кислоты, при этом синтетический газ сначала вводят в реакцию жидкофазного карбонилирования метанола с получением уксусной кислоты, которую затем гидрируют с получением этанола; этот способ хорошо разработан, но для него требуется оборудование из специальных сплавов, которые выдерживают коррозию, но имеют относительно высокую стоимость; (3) следующий путь представляет собой карбонилирование диметилового эфира синтетическим газом с получением этанола. В частности, диметиловый эфир сначала карбонилируют синтетическим газом с получением метилацетата, который затем гидрируют с получением этанола. На пути (3) осуществляются реакции карбонилирования диметилового эфира и гидрирования метилацетата. Для этих двух реакций используют соответственно, твердый кислотный молекулярно-ситовый катализатор и содержащий медную основу катализатор, причем они оба могут быть легко получены и не представляют собой катализаторы на основе благородных металлов. Кроме того, в двух указанных реакциях используются умеренные технологические условия, и отсутствует проблема коррозии под действием уксусной кислоты в течение процессов карбонилирования и гидрирования, в результате чего значительно сокращаются эксплуатационные расходы и расходы на оборудование, а также достигается высокая селективность в отношении целевого продукта. Этот путь представляет собой новый путь превращения угля в этанол и имеет хорошие рыночные перспективы.

Карбонилирование диметилового эфира представляет собой основную реакцию в процессе превращения синтетического газа в этанол через диметиловый эфир. Согласно исследованиям карбонилирования диметилового эфира соотношение монооксида углерода и диметилового эфира является относительно высоким. В документе US 20070238897 A1 раскрыты катализатор карбонилирования простых эфиров и его применение в карбонилировании диметилового эфира, причем в процессе его применения соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 46,5:1, и катализатор быстро теряет свою активность. В документе CN 101613274 A раскрыты морденитовое молекулярное сито, модифицированное органическим амином на основе пиридина и его применение в карбонилировании диметилового эфира, причем в процессе его применения соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 10:1, степень превращения диметилового эфира составляет 30%, и степень превращения монооксида углерода составляет приблизительно 3%. В процессе промышленного применения соотношение монооксида углерода и диметилового эфира является чрезмерно высоким, и, таким образом, не может быть переработано и израсходовано большое количество монооксида углерода. Избыток монооксида углерода должен быть возвращен после разделения газов. В результате этого разделения, сжатия и возвращения газа неизбежно повышается энергопотребление и эксплуатационных расходов.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложен способ получения метилацетата кар-

бонилированием диметилового эфира. Преимущества этого способа представляют собой низкое молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира, высокую степень превращения монооксида углерода, небольшое количество циркулирующего газа и низкие эксплуатационные расходы.

Способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира отличается тем, что он включает введение диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, содержащий твердый кислотный катализатор, для осуществления реакции с получением метилацетата; при этом молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,5:1.

Необязательно верхний предел молярного соотношения монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,06:1, 0,08:1, 0,1:1, 0,12:1, 0,15:1, 0,18:1, 0,2:1, 0,25:1, 0,3:1, 0,35:1, 0,4:1, 0,45:1, 0,48:1, 0,498:1 или 0,5:1; и соответствующий нижний предел составляет 0,05:1, 0,06:1, 0,08:1, 0,1:1, 0,12:1, 0,15:1, 0,18:1, 0,2:1, 0,25:1, 0,3:1, 0,35:1, 0,4:1, 0,45:1, 0,48:1 или 0,498:1.

Необязательно молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,08:1 до 0,5:1.

Необязательно молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 0,5:1.

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

Необязательно исходный газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит от 0 до 85% неактивного газа по объему.

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

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

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

Согласно варианту осуществления исходный газ, содержащий монооксид углерода, может дополнительно содержать один или несколько любых газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана; предпочтительно, по отношению к полному объемному содержанию исходного газа, содержащего монооксид углерода, объемное содержание монооксида углерода находится в диапазоне от 15% до 100%, и объемное содержание других газов, таких как один или несколько газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана, находится в диапазоне от 0 до 85%.

Необязательно твердый кислотный катализатор представляет собой по меньшей мере один из катализаторов карбонилирования диметилового эфира.

Необязательно твердый кислотный катализатор представляет собой катализатор карбонилирования диметилового эфира.

Необязательно твердый кислотный катализатор представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито из цеолитного молекулярного сита в водородной форме и модифицированного цеолитного молекулярного сита в водородной форме.

Необязательно твердый кислотный катализатор содержит по меньшей мере одно молекулярное сито из цеолитного молекулярного сита и модифицированного цеолитного молекулярного сита; при этом тип каркаса цеолитного молекулярного сита представляет собой один тип из FER, MFI, MOR, ETL, MFS, MTF и EMT; модификация означает модификацию по меньшей мере одним элементом, причем элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификацию пиридином, модификацию органическим амином, модификацию галогенидной солью алкиламмония, кислотную обработку, паровую обработку и реакцию обмена с ионами аммония.

Необязательно модификация означает модификацию по меньшей мере одним элементом, при этом элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификацию пиридином, модификацию органическим амином и комбинированную модификацию, которую составляют модификация галогенидной солью алкиламмония, кислотная обработка, паровая обработка и реакция обмена с ионами аммония.

Необязательно элемент, используемый в модификации элементом, представляет собой по меньшей мере один элемент из элементов-металлов.

Необязательно элемент, используемый в модификации элементом, представляет собой по меньшей мере один элемент из элементов-металлов группы VIII, элементов-металлов группы IB и элементов-металлов группы IIIA.

Необязательно элемент, используемый в модификации элементом, представляет собой по меньшей мере один элемент из Fe, Cu, Ag и Ga.

Необязательно модификация элементом, модификация пиридином, модификация органическим амином, кислотная обработка, паровая обработка и реакция обмена с ионами аммония могут быть осуществлены способами предшествующего уровня техники.

Согласно варианту осуществления твердый кислотный катализатор содержит одно или несколько из следующих молекулярных сит: цеолитное молекулярное сито FER, цеолитное молекулярное сито MFI, цеолитное молекулярное сито MOR, цеолитное молекулярное сито ETL, цеолитное молекулярное сито MFS, цеолитное молекулярное сито MTF, цеолитное молекулярное сито EMТ и соответствующие модифицированные продукты, полученные в результате модификации элементом, причем элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификации пиридином, модификации органическим амином или модификации хлоридной солью алкиламмония.

Необязательно твердый кислотный катализатор представляет собой цеолитное молекулярное сито в водородной форме.

Необязательно содержание цеолитного молекулярного сита в водородной форме в твердом кислотном катализаторе находится в диапазоне от 10 до 100 мас. %.

Необязательно содержание цеолитного молекулярного сита в водородной форме в твердом кислотном катализаторе находится в диапазоне от 10 до 95 мас. %.

Необязательно атомное соотношение кремния и алюминия цеолитного молекулярного сита в водородной форме находится в диапазоне от 4 до 100.

Необязательно цеолитное молекулярное сито дополнительно содержит матрицу, причем матрица содержит по меньшей мере одно из связующих веществ.

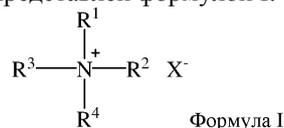
Необязательно твердый кислотный катализатор содержит матрицу, и при этом матрица представляет собой по меньшей мере один материал из оксида алюминия, оксида кремния, каолина и оксида магния.

Необязательно содержание цеолитного молекулярного сита в водородной форме в твердом кислотном катализаторе находится в диапазоне от 10 до 95 мас. %.

Необязательно верхний предел содержания цеолитного молекулярного сита в водородной форме в твердом кислотном катализаторе составляет 50, 60, 70, 80, 90 или 100%; и соответствующий нижний предел составляет 50, 60, 70, 80 или 90%.

Согласно варианту осуществления твердый кислотный катализатор представляет собой продукт цеолитного молекулярного сита в водородной форме или содержит от 10 до 95 мас. % указанного продукта в водородной форме, и при этом остальная масса представляет собой матрицу, или катализатор представляет собой продукт модифицированного цеолитного молекулярного сита в водородной форме, полученного в результате модификации элементом, причем элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификации пиридином, модификации органическим амином или модификации хлоридной солью алкиламмония, и при этом матрица представляет собой один или несколько материалов из оксида алюминия, оксида кремния, каолина и оксида магния.

Необязательно галогенидная соль алкиламмония представляет собой по меньшей мере одно из соединений, химический состав которых представлен формулой I:



в которой R¹, R² и R³ независимо выбраны из C₁-C₁₀-алкильных групп;

R⁴ выбран из C₁-C₁₀-алкильных групп и C₆-C₁₀-арильных групп; и

X выбран из по меньшей мере одного атома из F, Cl, Br и I.

Необязательно R¹, R² и R³ в формуле I независимо выбраны из CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)_nCH₂-, (CH₃)₂CH-, (CH₃)₂CHCH₂- и CH₃CH₂(CH₃)CH-;

R⁴ представляет собой CH₃-, CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)_mCH₂-, (CH₃)₂CH-, (CH₃)₂CHCH₂-, CH₃CH₂(CH₃)CH-, C₆H₅-, CH₃C₆H₄-, (CH₃)₂C₆H₃- или C₆H₅CH₂-;

причем n и m независимо выбраны из 1, 2, 3 и 4.

Необязательно X представляет собой F, Cl, Br или I.

Необязательно галогенидная соль алкиламмония представляет собой хлоридную соль алкиламмония.

Необязательно реакция обмена с галогенидной солью алкиламмония осуществляется следующим образом: цеолитное молекулярное сито выдерживают в раствор соли аммония с органическими заместителями при температуре, составляющей от 20 до 100°C, в течение периода времени составляющего от 1 до 10 ч.

Необязательно верхний предел температуры реакции обмена галогенида алкиламмония составляет 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 или 100°C, и нижний предел соответствующей температуры составляет 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 или 90°C.

Необязательно верхний предел продолжительности реакции обмена галогенида алкиламмония составляет 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 ч.

Необязательно концентрация водного раствора галогенидной соли алкиламмония находится в диапазоне от 0,05 до 1 моль/л.

Необязательно соотношение массы молекулярного сита и объема водного раствора галогенидной соли алкиламмония по объему находится в диапазоне от 1:1 до 1:15 г/мл.

Необязательно соотношение массы твердой фазы и объема жидкой фазы в реакции обмена соли аммония с органическими заместителями находится в диапазоне от 1:2 до 1:15 г/мл.

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

Необязательно кратность осуществления реакции обмена с галогенидной солью алкиламмония находится в диапазоне от 2 до 8; и реакцию обмена с галогенидной солью алкиламмония условия осуществляют в условиях температуры, составляющей от 30 до 80°C, и продолжительности, составляющей от 2 до 6 ч.

Необязательно реакцию обмена с галогенидной солью алкиламмония осуществляют, подвергая твердое вещество, содержащее молекулярное сито, ионообменной обработке в растворе хлоридной соли алкиламмония при температуре, составляющей от 20 до 100°C, в течение периода времени, составляющего от 1 до 10 ч, после чего осуществляют промывание, фильтрование и высушивание продукта, а затем повторяют перечисленные выше стадии от 2 до 8 раз.

Специалисты в данной области техники могут выбирать подходящий реактор согласно фактическим производственным требованиям. Предпочтительно реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем.

Необязательно реактор представляет собой реактор, выбранный из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем и реактора с псевдооживленным слоем.

Необязательно реакция представляет собой реакцию в контакте с катализатором.

Необязательно реакцию осуществляют в следующих условиях: температура реакции находится в диапазоне от 150 до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, и объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 6 ч⁻¹.

Специалисты в данной области техники могут выбирать технологические условия согласно фактическим требованиям, таким как соотношение диметилового эфира и монооксида углерода в исходных материалах, температура реакции, давление реакции и объемная скорость.

Необязательно верхний предел температуры реакции составляет 160, 170, 200, 210, 230, 240, 260, 280 или 300°C; и соответствующий нижний предел составляет 150, 160, 170, 200, 210, 230, 240, 260 или 280°C.

Необязательно температура реакции находится в диапазоне от 160°C до 280°C.

Необязательно температура реакции находится в диапазоне от 170°C до 260°C.

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

Необязательно давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа.

Необязательно давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа.

Необязательно верхний предел объемной скорости диметилового эфира составляет 0,1, 0,2, 0,3, 0,35, 0,5, 1, 1,50, 2,5, 3, 4, 5 или 6 ч⁻¹; и соответствующий нижний предел составляет 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,35, 0,5, 1, 1,50, 2,5, 3, 4 или 5 ч⁻¹.

Необязательно объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 6,0 ч⁻¹.

Необязательно объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05 до 5,0 ч⁻¹.

Необязательно объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 4,0 ч⁻¹.

Необязательно объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4,0 ч⁻¹.

Необязательно объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,35 до 4,0 ч⁻¹.

Необязательно способ 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, 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 0,08:1 до 0,5:1.

Необязательно способ 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, 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 0,1:1 до 0,5:1.

Согласно варианту осуществления способ включает: введение диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, содержащий твердый кислотный катализатор, с получением метилацетата в условиях, в которых температура реакции находится в диапазоне от 150 до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 6 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода в исходном газе и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,5:1.

Согласно варианту осуществления способ включает: введение диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, содержащий катализатор карбонилирования диметилового эфира, с получением метилацетата в условиях, в которых температура реакции находится в диапазоне от 150 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 4 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,5:1.

Необязательно степень превращения монооксида углерода в способе составляет более чем 20%.

Необязательно степень превращения монооксида углерода в способе составляет более чем 30%.

Необязательно степень превращения монооксида углерода в способе составляет более чем 50%.

Необязательно степень превращения монооксида углерода в способе составляет более чем 80%.

Необязательно степень превращения монооксида углерода в способе составляет более чем 90%.

Необязательно селективность по отношению к метилацетату в способе составляет более чем 90%.

Необязательно селективность по отношению к метилацетату в способе составляет более чем 98%.

Необязательно селективность по отношению к метилацетату в способе составляет более чем 99%.

Согласно настоящему изобретению "C₁-C₁₀", "C₆-C₁₀" и все аналогичные термины означают число атомов углерода, содержащихся в группе.

Согласно настоящему изобретению "арил" представляет собой группу, которая образуется в результате потери любого атома водорода из молекулы ароматического соединения.

Согласно настоящему изобретению "алкил" представляет собой группу, которая образуется в результате потери любого атома водорода из молекулы алканового соединения.

Благоприятные эффекты, достижение которых может обеспечивать настоящее изобретение, заключаются в следующем:

1) согласно настоящему изобретению предложен способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира, который имеет преимущества низкого молярного соотношения монооксида углерода и диметилового эфира, высокой степени превращения монооксида углерода, небольшого количества циркулирующего газа, низких эксплуатационных расходов и т.д.;

2) согласно настоящему изобретению предложен способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира. В этом способе исходный газ, содержащий монооксид углерода, может дополнительно содержать один или несколько газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана. Кроме того, объемное содержание монооксида углерода находится в диапазоне от 15 до 100%, что обеспечивает широкий диапазон изменения, и в результате этого настоящее изобретение находит широкое применение в промышленности и приобретает универсальность.

Подробное раскрытие настоящего изобретения.

Далее настоящее изобретение будет подробно описана с представлением примеров, но настоящее изобретение не ограничена указанными примерами.

Если не указаны другие условия, все исходные материалы в примерах настоящего изобретения представляют собой имеющиеся в продаже материалы. Источники молекулярных сит представлены в табл. 1.

В течение эксперимента некоторые молекулярные сита могут быть непосредственно закуплены на коммерческих условиях, а другие молекулярные сита могут быть синтезированы согласно существующим соответствующим документам. Конкретные источники молекулярных сит представлены в табл. 1.

Таблица 1

Источники различных молекулярных сит и атомные соотношения Si/Al

| Молекулярное сито | Способы получения | Источник | Атомное соотношение Si/Al |
|------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| NaMOR (морденит) | закупка | Nankai University Catalyst Co., Ltd. | 6,5 |
| NaMOR (морденит) | закупка | Nankai University Catalyst Co., Ltd. | 15 |
| NaZSM-35 | закупка | Завод катализаторов АОКЕ | 79 |
| NaZSM-5 | закупка | Nankai University Catalyst Co., Ltd. | 50 |
| NaEMT ¹ | синтез | Даляньский институт химической физики | 4 |
| NaEMT ¹ | синтез | Даляньский институт химической физики | 25 |
| Na-EU-12 ² | синтез | Даляньский институт химической физики | 10 |
| Na-MCM-65 ³ | синтез | Даляньский институт химической физики | 50 |
| Na-MCM-353 | синтез | Даляньский институт химической физики | 100 |
| Na-M-MOR* | синтез | Даляньский институт химической физики | 16,5 |

Надстрочные индексы 1, 2, 3 в табл. 1 использованы для обозначения молекулярных сит различных типов.

Синтез NaEMT с соотношением кремния и алюминия, составляющим 4, описан в статье Science,

2012, 356(6), 70-73.

Синтез и получение NaEMT с соотношением кремния и алюминия, составляющим 25, описан в вышеупомянутой статье и в статье "Получение, вторичный синтез и модификация молекулярных сит" в сборнике "Химия молекулярных сит и пористых материалов", 2004, 416-466.

Синтез Na-EU-12, описан в статье *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 7369-373.

Синтез Na-MCM-65 описан в статье *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 15216-15222.

Синтез Na-MCM-35 описан в статье *Chem. Mater.* 1999, 11, 2919-2927.

Na-M-MOR представляет собой морденит, полученный синтезом на месте применения синтез и модифицированный элементами, не представляющими собой элементы, которые составляют каркас, и при этом M представляет собой атом модифицирующего металла. В течение синтеза получены, соответственно, молекулярные сита, модифицированные металлами Fe, Ga, Cu и Ag. Содержание модифицирующего металла составляет 0,9 мас.%, и соответствующий способ получения описан в статье *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 015, 5, 1961-1968.

Методы анализа в примерах настоящего изобретения осуществлены следующим образом.

Газообразный продукт после реакции вводят во встроенный хроматограф через нагреваемый трубопровод для анализа в режиме реального времени. Хроматограф представляет собой Agilent 7890A, оборудованный капиллярной колонкой PLOT Q и насадочной колонкой TDX-1, причем к выпуску капиллярной колонки PLOT-Q присоединен пламенно-ионизационный детектор (FID), и к выпуску насадочной колонки TDX-1 присоединен термодаталитический детектор (TCD).

Степень превращения и селективность в примерах настоящего изобретения вычислены следующим образом.

В примерах настоящего изобретения степень превращения диметилового эфира, степень превращения монооксида углерода, и селективность по отношению к метилацетату вычислены, как описано ниже.

В примерах степень превращения диметилового эфира и селективность по отношению к метилацетату вычислены на основании числа молей углерода диметилового эфира.

Степень превращения диметилового эфира = [(число молей углерода диметилового эфира в исходных материалах) - (число молей углерода диметилового эфира в продукте)] / (число молей углерода диметилового эфира в исходных материалах) × (100%)

Селективность по отношению к метилацетату = (2/3) × (число молей углерода метилацетата в продукте) / [(число молей углерода диметилового эфира в исходных материалах) - (число молей углерода диметилового эфира в продукте)] × (100%).

Степень превращения монооксида углерода = [(число молей CO до реакции) - (число молей CO после реакции)] / (число молей CO до реакции) × (100%)

Согласно варианту осуществления способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира включает введение диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, содержащий твердый кислотный катализатор, с получением метилацетата в условиях, в которых температура реакции находится в диапазоне от 150 до 300°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 25,0 МПа, объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,2 до 6 ч⁻¹, и молярное соотношение монооксида углерода в исходном газе и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,5:1.

Согласно варианту осуществления исходный газ, содержащий монооксид углерода, может дополнительно содержать один или несколько газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана; предпочтительно, по отношению к полному объемному содержанию исходного газа, содержащего монооксид углерода, объемное содержание монооксида углерода находится в диапазоне от 15% до 100%, и объемное содержание других газов, таких как один или несколько газов из водорода, азота, гелия, аргона, диоксид углерода, метана и этана, находится в диапазоне от 0 до 85%.

Согласно варианту осуществления реактор может представлять собой реактор с неподвижным слоем, реактор с подвижным слоем или реактор с псевдооживленным слоем.

Согласно варианту осуществления твердый кислотный катализатор представляет собой катализатор карбонилирования диметилового эфира.

Согласно варианту осуществления твердый кислотный катализатор содержит одно или несколько из следующих молекулярных сит: цеолитное молекулярное сито FER, цеолитное молекулярное сито MFI, цеолитное молекулярное сито MOR, цеолитное молекулярное сито ETL, цеолитное молекулярное сито MFS, цеолитное молекулярное сито MTF, цеолитное молекулярное сито EMT, а также соответствующие модифицированные продукты, полученные посредством модификации элементом, причем элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификации пиридином, модификации органическим амином или модификации хлоридной солью алкиламмония.

Согласно варианту осуществления твердый кислотный катализатор представляет собой продукт цеолитного молекулярного сита в водородной форме, или он содержит от 10 мас.% до 95 мас.% продукта в водородной форме и матрицу, которая составляет остальную массу, или он состоит из продукта модифи-

цированного молекулярного сита в водородной форме, полученного посредством модификации элементом, причем элемент означает элемент, не представляющий собой элементы, которые составляют каркас цеолитного молекулярного сита; модификации пиридином, модификации органическим амином или модификации хлоридной солью алкиламмония, и при этом матрица представляет собой один или несколько материалов из оксида алюминия, оксид кремния, каолин и оксид магния.

Согласно варианту осуществления карбонилирование осуществляют в таких условиях, в которых температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20,0 МПа, 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 0,08:1 до 0,5:1.

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, 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 0,1:1 до 0,5:1.

Пример 1.

Получение молекулярного сита в водородной форме.

Молекулярное сито в натриевой форме, указанное в табл. 1, подвергают ионному обмену с применением NH₄NO₃, затем высушивают и прокаливают, чтобы получить молекулярное сито в водородной форме. Например, типичный способ получения молекулярного сита в водородной форме осуществляют следующим образом: порошок молекулярного сита NaMOR добавляют в предварительно полученный водный раствор 1 моль/л NH₄NO₃ в реакторе гидротермального синтеза при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, составляющем 1:10. Реакцию ионного обмена осуществляют при температуре 80°C в течение 2 ч в условиях перемешивания, и получаемый в результате продукт затем подвергают вакуумному фильтрованию и промыванию водой. После трех последовательных реакций ионного обмена получаемый в результате продукт затем высушивают при температуре 120°C в течение ночи и прокаливают при температуре 550°C в течение 4 ч, чтобы получить образец желательного катализатора NMOR.

Параметры для получения молекулярных сит в водородной форме в случае остальных молекулярных сит, указанных в табл. 1, являются такими же, как в описанном выше способе, за исключением отличия молекулярных сит.

Формованные образцы в водородной форме, содержащие матрицу, получают посредством экструзионного формования. Например, типичный способ получения формованного образца осуществляют следующим образом: тщательно перемешивают 80 г Na-MOR и 20 г оксида алюминия, затем в смесь добавляют 10 мас.% азотной кислоты и перемешивают, и получаемый в результате перемешанный образец в комковатой форме экструдуют с помощью экструдера, получая формованные ленты. Образцы экструдированной ленты высушивают при температуре 120°C, прокаливают при температуре 550°C в течение 4 ч, а затем используют в описанном выше способе получения молекулярного сита в водородной форме, чтобы получать формованный образец в водородной форме, содержащий матрицу.

Параметры получения образцов в водородной форме, содержащих матрицу, для остальных молекулярных сит, указанных в табл. 1, являются такими же, как в описанном выше способе, за исключением отличия типа молекулярного сита и типа матрицы.

Получение модифицированных пиридином образцов в водородной форме: типичный способ получения осуществляют следующим образом, 10 г образца в водородной форме загружают в трубчатый реактор, постепенно нагревают до температуры 550°C в атмосфере азота при скорости потока, составляющей 100 мл/мин, выдерживают в течение 4 ч и подвергают обработке пиридином, переносимым азотом, при температуре 350°C в течение 4 ч, чтобы получать модифицированные пиридином образцы. Образцы обозначены Н-М'-ру, где М' представляет собой наименование молекулярного сита.

Параметры для получения модифицированных пиридином молекулярных сит в случае остальных молекулярных сит, указанных в табл. 1, являются такими же, как в описанном выше способе, за исключением отличия молекулярных сит.

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

Номера и составы полученных образцов

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

Пример 2.

Добавляют 100 г молекулярного сита Na-MOR (Si/Al = 15), соответственно, в 1000 мл водного раствора 0,5 моль/л хлорида тетраэтилметиламмония, водного раствора хлорида фенилтриметиламмония, водного раствора хлорида бензилтриметиламмония, водного раствора бромид бензилтриметиламмония, водного раствора йодида бензилтриметиламмония, а затем обрабатывают при температуре 80°C в течение 4 ч. После завершения следующих стадий фильтрования и высушивания описанный выше процесс ионного обмена осуществляют пять раз. Затем получаемые в результате образцы, соответственно, добавляют в 1000 мл водного раствора 0,7 моль/л щавелевой кислоты и выдерживают при температуре 60°C в течение 3 ч для осуществления кислотной обработки. После завершения следующих стадий фильтрования и высушивания описанный выше процесс кислотной обработки осуществляют три раза. Затем получаемые в результате образцы, соответственно, обрабатывают в воздушной атмосфере с концентрацией пара, составляющей 10%, при температуре 650°C в течение 4 ч. Затем образцы, получаемые в результате высокотемпературной и паровой обработки, соответственно, выдерживают в 1000 мл водного раствора 1 моль/л нитрата аммония при температуре 70°C в течение 4 ч для осуществления ионообменной обработки с применением раствора нитрата аммония. После завершения стадий промывания и высушивания процесс ионообменной обработки с применением раствора нитрата аммония осуществляют три раза. Затем получаемые образцы, соответственно, прокачивают при температуре 550°C в течение 4 ч в воздушной атмосфере, получая катализатор 17#, катализатор 18#, катализатор 19#, катализатор 20# и катализатор 21#, соответственно.

Пример 3.

10 г полученного в примере 1 образца HMOR (Si/Al = 6,5) постепенно нагревают до температуры 550°C при скорости потока, составляющей 100 мл/мин в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч, а затем осуществляют обработку с применением триметиламина, переносимого азотом, и тетраэтиламмония, переносимого азотом, соответственно, при температуре 200°C в течение 4 ч, получая модифицированные органическим амином катализатор 22# и катализатор 23#, соответственно.

Каталитические эксплуатационные характеристики вышеупомянутых катализаторов исследуют в следующих условиях.

10 г катализатора загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм, в котором температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей 5°C/мин, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 250°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе

увеличивают до 5 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускают через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет 1,50 ч⁻¹. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,45:1, и исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов. Температура каталитической реакции составляет 250°C, и продолжительность реакции составляет 2 ч, результаты реакции представлены в табл. 3. Каталитические результаты катализатора 11# карбонилирования диметилового эфира при различной продолжительности работы представлены в табл. 4.

Таблица 3

| Результаты реакции различных катализаторов карбонилирования диметилового эфира | | | | |
|--|----------------------------|--|---|---|
| Катализатор | Степень превращения СО (%) | Степень превращения диметилового эфира (%) | Селективность по отношению к метилацетату (%) | Селективность по отношению к другим продуктам (%) |
| 1# | 71,5 | 35,8 | 99,9 | 0,1 |
| 2# | 47,3 | 23,7 | 99,8 | 0,2 |
| 3# | 62,1 | 31,1 | 99,5 | 0,5 |
| 4# | 44,5 | 22,3 | 99,3 | 0,7 |
| 5# | 27,5 | 13,8 | 99,6 | 0,4 |
| 6# | 76,9 | 38,5 | 99,5 | 0,5 |
| 7# | 65,9 | 33,0 | 99,6 | 0,4 |
| 8# | 38,3 | 19,2 | 99,5 | 0,5 |
| 9# | 24,2 | 12,1 | 92,6 | 7,4 |
| 10# | 36,8 | 18,4 | 94,5 | 5,5 |
| 11# | 98,8 | 49,5 | 99,9 | 0,1 |
| 12# | 98,5 | 49,4 | 99,2 | 1,7 |
| 13# | 57,6 | 28,9 | 98,4 | 1,6 |
| 14# | 52,1 | 26,1 | 97,5 | 2,5 |
| 15# | 55,6 | 27,9 | 98,8 | 1,2 |
| 16# | 53,8 | 27,0 | 90,8 | 9,2 |
| 17# | 96,5 | 49,9 | 98,9 | 1,1 |
| 18# | 97,5 | 49,9 | 98,9 | 1,1 |
| 19# | 97,5 | 49,9 | 98,9 | 1,1 |
| 20# | 97,6 | 49,9 | 98,9 | 1,1 |
| 21# | 98,1 | 50,0 | 98,7 | 1,3 |
| 22# | 52,3 | 26,0 | 98,7 | 1,3 |
| 23# | 56,8 | 28,4 | 98,7 | 1,3 |

Таблица 4

| Каталитические результаты катализатора 11# карбонилирования диметилового эфира | | | | |
|--|----------------------------|--|---|---|
| Продолжительность реакции (ч) | Степень превращения СО (%) | Степень превращения диметилового эфира (%) | Селективность по отношению к метилацетату (%) | Селективность по отношению к другим продуктам (%) |
| 2 | 98,8 | 49,5 | 99,9 | 0,1 |
| 200 | 98,7 | 49,5 | 99,9 | 0,1 |
| 1000 | 98,5 | 49,4 | 99,9 | 0,1 |
| 4000 | 98,3 | 49,3 | 99,7 | 0,3 |
| 6000 | 97,9 | 49,1 | 98,6 | 1,4 |
| 8000 | 96,9 | 48,6 | 97,5 | 2,5 |

Пример 4.

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных температурах реакции.

10 г катализатора 17# загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей 5°C/мин, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до температуры реакции в атмосфере

азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 5 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускают через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет $1,50 \text{ ч}^{-1}$. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,45:1, и исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов. Температура реакции составляет 150, 160, 170, 200, 230, 240, 260, 280 и 300°C , соответственно. Результаты осуществления каталитической реакции в течение 100 ч представлены в табл. 5.

Таблица 5

| Температура на впуске реактора | 150 | 160 | 170 | 200 | 230 | 240 | 260 | 280 | 300 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Степень превращения диметилового эфира (%) | 1,0 | 3,5 | 7,9 | 21,2 | 38,2 | 42,6 | 45,2 | 47,8 | 49,9 |
| Степень превращения СО (%) | 2,0 | 7,0 | 15,7 | 42,1 | 76,0 | 85,2 | 90,4 | 95,6 | 99,9 |
| Селективность по отношению к метилацетату (%) | 97,5 | 97,7 | 97,8 | 99,7 | 99,5 | 99,1 | 99,3 | 99,5 | 99,1 |
| Селективность по отношению к другим продуктам (%) | 2,5 | 2,3 | 2,2 | 0,3 | 0,5 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,9 |

Пример 5.

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира при различных давлениях реакции представлены ниже.

10 г катализатора 17# загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 220°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 5 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускают через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет $1,50 \text{ ч}^{-1}$. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,45:1, и исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов. Давление реакции составляет 0,5, 1, 6, 10, 15, 20 и 25 МПа, соответственно. Результаты осуществления каталитической реакции в течение 100 ч представлены в табл. 6.

Таблица 6

| Давление реакции (МПа) | 0,5 | 1 | 6 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| Степень превращения диметилового эфира (%) | 5,2 | 9,2 | 29,8 | 36,6 | 41,5 | 43,5 | 45,8 |
| Степень превращения СО (%) | 10,4 | 18,3 | 59,3 | 72,8 | 82,3 | 87,0 | 92,0 |
| Селективность по отношению к метилацетату (%) | 97,8 | 98,7 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 | 99,9 |
| Селективность по отношению к другим продуктам (%) | 2,2 | 1,3 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |

Пример 6.

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

10 г катализатора 17# загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 235°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 8 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускают через слой катализатора сверху вниз. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,45:1, исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов, и объемная скорость введения диметилового эфира составляет 0,05, 0,1, 0,2, 0,35, 1, 2,5, 4 и 6 ч^{-1} , соответственно. Результаты осуществления реакции в течение 100 ч представлены в табл. 7.

Таблица 7

| Объемная скорость введения диметилового эфира (ч^{-1}) | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,35 | 1 | 2,5 | 4 | 6 |
|---|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Степень превращения диметилового эфира (%) | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 47,9 | 27,8 | 12,5 | 6,3 |
| Степень превращения СО (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 95,4 | 55,26 | 24,8 | 13,6 |
| Селективность по отношению к метилацетату (%) | 97,6 | 98,6 | 99,2 | 99,9 | 99,8 | 99,2 | 98,7 | 98,5 |
| Селективность по отношению к другим продуктам (%) | 2,4 | 1,4 | 0,8 | 0,1 | 0,2 | 0,8 | 1,3 | 1,5 |

Пример 7.

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

10 г катализатора 17# загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 235°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 8 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции про-

пускают через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет $1,0 \text{ ч}^{-1}$. Исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов. Молярные соотношения монооксида углерода и диметилового эфира составляют 0,05:1, 0,08:1, 0,1:1, 0,2:1, 0,45:1, 0,48:1, 0,498:1, 0,5:1, соответственно. Результаты осуществления реакции в течение 100 ч представлены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты реакции при различных молярных соотношениях монооксида углерода и диметилового эфира

| Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира | 0,05:1 | 0,08:1 | 0,1:1 | 0,2:1 | 0,45:1 | 0,48:1 | 0,498:1 | 0,5:1 |
|---|--------|--------|-------|-------|--------|--------|---------|-------|
| Степень превращения монооксида углерода (%) | 89,7 | 90,2 | 90,6 | 92,9 | 93,8 | 94,6 | 97,8 | 98,1 |
| Степень превращения диметилового эфира (%) | 4,5 | 7,2 | 9,06 | 18,6 | 42,1 | 45,5 | 48,7 | 49,0 |
| Селективность по отношению к метилацетату (%) | 99,3 | 99,3 | 99,3 | 99,4 | 99,4 | 99,3 | 99,4 | 99,3 |

Пример 8.

Результаты реакции карбонилирования диметилового эфира с применением исходного газа, содержащего монооксид углерода и инертный газ, представлены ниже.

10 г катализатора 13# загружают в реактор с неподвижным слоем, имеющий внутренний диаметр 28 мм. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 235°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 10 МПа с применением СО. Исходные материалы для реакции пропускают через слой катализатора сверху вниз. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет $1,0 \text{ ч}^{-1}$. Исходный газ, содержащий монооксид углерода, содержит инертный газ. Молярное соотношение DME/CO представлено в таблице 9. Согласно соотношению DME/CO регулируют количество исходного газа, содержащего монооксид углерода. Результаты осуществления реакции в течение 100 ч с применением различных инертных газов представлены в таблице 9.

Таблица 9

Результаты реакции с применением исходного газа, содержащего монооксид углерода и инертный газ

| Исходный газ, содержащий монооксид углерода | Соотношение CO/DME | Степень превращения диметилового эфира (%) | Степень превращения монооксида углерода (%) | Селективность по отношению к метилацетату (%) | |
|---|----------------------------|--|---|---|------|
| Объемное содержание инертного газа (%) | Объемное содержание СО (%) | | | | |
| 85 (N ₂) | 15 | 0,3 | 17,6 | 58,6 | 99,8 |
| 70 (N ₂) | 30 | 0,3 | 25,8 | 86,0 | 99,8 |
| 28(N ₂)+5(CO ₂)+10(Ar)+7(H ₂) | 50 | 0,3 | 29,5 | 98,3 | 99,5 |

Пример 9.

10 г катализатора 17# загружают в реактор с псевдоожиженным слоем и реактор с подвижным слоем, соответственно. Температуру повышают до 550°C при скорости нагревания, составляющей $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, в атмосфере азота, и выдерживают в течение 4 ч. Затем температуру снижают до 240°C в атмосфере азота. Давление в реакционной системе увеличивают до 8 МПа с применением СО. Объемная скорость введения диметилового эфира составляет $1,50 \text{ ч}^{-1}$. Молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира составляет 0,45:1, и исходный газ, содержащий монооксид углерода, не содержит других газов. Результаты осуществления каталитической реакции в течение 100 ч представлены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты реакции в реакторах различных типов

| Тип реактора | Степень превращения диметилового эфира (%) | Степень превращения монооксида углерода (%) | Селективность по отношению к метилацетату (%) |
|---------------------------------|--|---|---|
| Реактор с псевдоожиженным слоем | 48,0 | 95,9 | 99,8 |
| Реактор с подвижным слоем | 46,9 | 93,8 | 99,8 |

Приведенные выше примеры представляют собой лишь иллюстрации, которые не ограничивают настоящее изобретение в какой-либо форме. Любые изменения или модификации, произведенные специалистами в данной области техники на основании технического содержания, приведенного выше, без

отклонения от идеи настоящего изобретения, представляют собой эквивалентные примеры, которые находятся в пределах объема настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения метилацетата карбонилированием диметилового эфира, включающий введение диметилового эфира и исходного газа, содержащего монооксид углерода, в реактор, содержащий твердый кислотный катализатор, для осуществления реакции с получением метилацетата;

при этом молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,05:1 до 0,498:1;

в котором объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1 до 4,0 ч⁻¹, температура реакции находится в диапазоне от 160 до 280°C; и давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 6,0 МПа;

в котором твердый кислотный катализатор содержит цеолитное молекулярное сито в водородной форме и матрицу, представляющую собой оксид алюминия, оксид кремния, каолин и оксид магния или твердый кислотный катализатор получают комбинированной обработкой морденитового молекулярного сита с использованием галогенидной соли алкиламмония, кислотной обработки, паровой обработки, реакции обмена с ионами аммония;

цеолитное молекулярное сито в водородной форме представляет собой цеолитное молекулярное сито в водородной форме MOR, модифицированное пиридином, или цеолитное молекулярное сито в водородной форме EMT, модифицированное пиридином.

2. Способ по п.1, в котором молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,08:1 до 0,498:1;

3. Способ по п.1, в котором молярное соотношение монооксида углерода и диметилового эфира находится в диапазоне от 0,1:1 до 0,498:1.

4. Способ по п.1, в котором исходный газ, содержащий монооксид углерода, содержит от 15 до 100% монооксида углерода по объему.

5. Способ по п.1, в котором исходный газ, содержащий монооксид углерода, дополнительно содержит по меньшей мере один газ, выбранный из водорода, азота, гелия, аргона, диоксида углерода, метана и этана.

6. Способ по п.1, в котором содержание цеолитного молекулярного сита в водородной форме в твердом кислотном катализаторе находится в диапазоне от 10 до 95 мас. %.

7. Способ по п.1, в котором матрица представляет собой по меньшей мере один материал из оксида алюминия, оксида кремния, каолина и оксида магния.

8. Способ по п.1, в котором реактор представляет собой реактор, выбранный из реактора с неподвижным слоем, реактора с подвижным слоем и реактора с псевдоожиженным слоем.

9. Способ по п.1, в котором температура реакции находится в диапазоне от 170 до 260°C.

10. Способ по п.1, в котором объемная скорость диметилового эфира находится в диапазоне от 0,35 до 4,0 ч⁻¹.

