



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120086** (13) **C2**  
(51) МПК (2019.01)**B01J 29/06** (2006.01)**B01J 29/18** (2006.01)**B01J 29/24** (2006.01)**B01J 29/65** (2006.01)**B01J 29/70** (2006.01)**B01J 29/87** (2006.01)**B01J 37/00****B01J 37/08** (2006.01)**C01B 39/26** (2006.01)**C01B 39/50** (2006.01)**C07C 67/37** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ  
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА  
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2015 09525****(22)** Дата подання заявки: **06.03.2014****(24)** Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **10.10.2019****(31)** Номер попередньої  
заявки відповідно до  
Паризької конвенції: **13158469.0****(32)** Дата подання  
попередньої заявки  
відповідно до  
Паризької конвенції: **08.03.2013****(33)** Код держави-учасниці  
Паризької конвенції,  
до якої подано  
попередню заявку: **EP****(41)** Публікація відомостей  
про заявку: **12.01.2016, Бюл.№ 1****(46)** Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.10.2019, Бюл.№ 19****(86)** Номер та дата  
подання міжнародної  
заявки, поданої  
відповідно до  
Договору РСТ **PCT/EP2014/054395,  
06.03.2014****(72)** Винахідник(и):**Дітцель Еверт Ян (GB),  
Гаджа Богдан Костін (GB),  
Лоу Девід Джон (GB),  
Санлі Джон Гленн (GB)****(73)** Власник(и):**БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД,  
Chertsey Road, Sunbury on Thames,  
Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)****(74)** Представник:**Петров Андрій Володимирович, реєстр.  
№139****(56)** Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:**US 5164170 A, 17.11.1992  
EP 2199272 A1, 23.06.2010  
EP 2189215 A1, 26.05.2010  
WO 2005/105720 A1, 10.11.2005  
US 4612387 A, 16.09.1986  
US 2007/238897, 11.10.2007  
EP 0018090 A1, 29.10.1980  
WO 2008/016423 A1, 07.02.2008  
YARIPOUR F ET AL, "Catalytic dehydration of  
methanol to dimethyl ether (DME) over solid-  
acid catalysts", CATALYSIS  
COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE,  
AMSTERDAM, NL, vol. 6, no. 2, (20050201),  
pages 147 - 152****UA 120086 C2****(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ****(57)** Реферат:

У заявці описаний спосіб карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у присутності водню при молярному відношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і каталізатором є цеоліт, одержаний із

суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

Даний винахід стосується способу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеоліту каталізатора і водню з одержанням метилацетату. Зокрема, даний винахід стосується способу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню при молярному відношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і цеолітного каталізатора, що одержують із суміші для синтезу, що містить органічний направляючий реагент для формування структури.

Відомо, що кристалічні алюмосилікатні цеоліти каталізують різні реакції хімічних перетворень, включаючи карбонілювання диметилового ефіру з одержанням метилацетату. Такі реакції карбонілювання можна провести в присутності водню, але їх зазвичай проводять з використанням надмірної кількості монооксиду вуглецю так, як це описано, наприклад, в EP 2189215 і EP 2199272.

В EP 2189215 описаний спосіб одержання продуктів, оцтової кислоти і/або метилацетату, шляхом карбонілювання диметилового ефіру або метанолу монооксидом вуглецю в присутності зв'язаної водневої форми морденітного каталізатора і необов'язково водню.

В EP 2199272 описаний спосіб карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності морденітного каталізатора, водню і додатково метилацетату, в якому використовують молярний надлишок монооксиду вуглецю в порівнянні з воднем.

Зазвичай цеоліти одержують за методикою, яка включає кристалізацію цеолітної структури з водної суміші для синтезу, що містить джерела відповідних оксидів, таких як діоксид кремнію і оксид алюмінію. Направляючі реагенти для формування структури впливають на утворення каналів або туннелоподібних структур (мікропориста структура) всередині цеоліту та їх також можна включити в суміш для синтезу. Направляючі реагенти для формування структури можуть бути неорганічними або вони можуть бути органічними. Направляючі реагенти для формування структури видаляють з одержаних цеолітів з використанням низки методик. Неорганічні направляючі реагенти для формування структури зазвичай видаляють за методиками іонного обміну, тоді як органічні направляючі реагенти для формування структури можна видалити шляхом прожарювання при високій температурі. Встановлено, що одержані таким чином цеоліти застосовні як каталізатори, як це описано, наприклад, в WO 2005/105720.

В WO 2005/105720 описаний спосіб карбонілювання, призначений для карбонілювання аліфатичних спиртів і/або їх реакційноздатних похідних у присутності морденітного каталізатора, який, на додаток до алюмінію і кремнію, як елементи каркасної структури містить один або більшу кількість наступних: галій, бор і залізо, і в цей каталізатор також включені мідь, нікель, іридій, родій або кобальт. Описано одержання морденіту, що містить галій, де як органічну матрицю використовують тетраетиламонійбромід і цю матрицю видаляють шляхом прожарювання при 550 °C до використання при карбонілюванні метанолу монооксидом вуглецю.

В US 7465822 описаний спосіб карбонілювання нижчого алкілового ефіру монооксидом вуглецю в присутності цеолітного каталізатора. Розкрито, що при синтезі цеоліту в реакційну суміш може бути включений органічний направляючий реагент для формування структури і цю суміш потім кристалізують і прожарюють при високих температурах.

Зазвичай дешевше і тому краще одержувати цеоліти в промисловості без використання органічних направляючих реагентів для формування структури. Однак важливим моментом будь-якої каталітичної реакції є активність каталізатора при його використанні в необхідних умовах проведення реакції. Поліпшення каталітичної активності в реакціях карбонілювання є постійною вимогою при розробці способу і каталізатора.

Суміші монооксиду вуглецю і водню (які зазвичай називаються синтез-газом) одержують в промисловості і вони є у продажу. Проте зазвичай суміші газів для хімічного синтезу збагачені воднем, тобто в таких сумішах водень міститься в кількості, принаймні еквімолярній кількості монооксиду вуглецю, і зазвичай він міститься в молярному надлишку. Використання в способах карбонілювання таких збагачених воднем завантажень призводить до того, що в реакторі залишається менше простору для монооксиду вуглецю, що призводить до зменшення парціального тиску монооксиду вуглецю і до зменшення швидкості реакції. Відповідно, суміші газів для хімічного синтезу обробляють з метою розділення компонентів, монооксиду вуглецю і водню, наприклад, з використанням дорогих криогенних технологій. Проте, щоб уникнути такого дорогого відділення монооксиду вуглецю від водню було б краще використовувати в реакціях карбонілювання, що каталізуються цеолітом, суміші газів для хімічного синтезу без необхідності зменшення в них молярного відношення водень:монооксид вуглецю. Таким чином, утрудненням, яке виникає при проведенні реакцій карбонілювання, що каталізуються цеолітом, є те, що для проведення таких реакцій карбонілювання за умов збагачення воднем і, особливо,

за умов збагачення воднем протягом усього способу, необхідно підвищити вимоги до активності цеолітного каталізатора.

Автори даного винаходу встановили, що істотне поліпшення ефективності реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню і, особливо, в присутності водню, що міститься в еквімолярній кількості або в молярному надлишку, можна забезпечити шляхом використання цеолітів, одержаних із сумішей для синтезу, що містять органічний направляючий реагент для формування структури. Зокрема, автори даного винаходу встановили, що цеоліти, одержані з використанням органічного направляючого реагенту для формування структури, мають поліпшену каталітичну активність в способах карбонілювання, що проводяться в присутності водню, що міститься в еквімолярній кількості або в молярному надлишку, в порівнянні з активністю аналогічних цеолітів, які одержані без використання органічного направляючого реагенту для формування структури. Якщо не обмежуватися якимись теоретичними міркуваннями, то можна припустити, що органічний направляючий реагент для формування структури сприяє регулюванню розміру або інших характеристик, таких як форма цеолітних кристалів, що утворюються під час кристалізації, таким чином, що одержаний цеоліт має менший середній розмір кристалів. Також можна припустити, що органічний направляючий реагент для формування структури забезпечує збільшення відносної кількості катіонів лужного/лужноземельного металу в тих каналах цеоліту, в яких відбувається реакція карбонілювання.

Відповідно до цього, даний винахід стосується способу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у присутності водню при молярному співвідношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і каталізатором є цеоліт, одержаний із суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

Даний винахід також стосується способу поліпшення робочих характеристик цеолітного каталізатора в способі карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у присутності водню при молярному співвідношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, де цеоліт одержують з суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

Даний винахід також стосується цеолітного каталізатору, який має поліпшену каталітичну активність при карбонілюванні диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де карбонілювання проводять у присутності водню при молярному співвідношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і каталізатором є цеоліт, одержаний із суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу суміш для синтезу, призначена для одержання цеоліту, додатково містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного або лужноземельного металу і воду.

Таким чином, в деяких або у всіх варіантах здійснення даний винахід стосується способу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у присутності водню при молярному співвідношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і каталізатором є цеоліт, одержаний із суміші для синтезу, що містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного або лужноземельного металу, воду і принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даний винахід стосується цеолітного каталізатору, який має поліпшену каталітичну активність при карбонілюванні диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де карбонілювання проводять у присутності водню при молярному співвідношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, і цеоліт одержаний із суміші для синтезу, яка містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного або лужноземельного металу, воду і принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

Для виключення сумнівів відзначимо, що вираз "молярне відношення кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1" означає, що молярне відношення водень/монооксид вуглецю дорівнює не менше ніж 1.

На фіг. 1 представлений вихід за один прохід в одиницю часу для метилацетату, виражений в грамах на 1 кілограм каталізатора за 1 год. (ВПЧ для MeOAc, г/кг/год.), залежно від тривалості робочого циклу.

У даному винаході використовують каталізатор, який являє собою цеоліт. Цеоліти являють собою кристалічні алюмосилікати, які мають каркасні структури, що складаються з тетраедрів  $\text{SiO}_4$  і  $\text{AlO}_4$ , у яких вершини є загальними. Кожна топологія каркасної структури містить регулярно розташовані пори, канали і/або кишень, які мають різні розмір, форму і розташування у просторі. Відповідно до правил IUPAC (Міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) Структурна комісія Міжнародної цеолітної асоціації використовує для позначення цих топологій каркасних структур або типів структур цеолітів трьохбуквені структурні коди. Опис цеолітів, їх структури, характеристик та методик синтезу наведено в публікації The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5<sup>te</sup> вид. Elsevier, Amsterdam, 2001) разом з інтернет-версією (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

Краще, якщо цеоліти, призначені для застосування в даному винаході, містять принаймні один канал або одну кишню (нижче в даному винаході спільно називаються каналами), який(яка) утворений(на) 8-членним кільцем. Краще, якщо утворений 8-членним кільцем канал сполучений принаймні з одним каналом, утвореним кільцем, що містить 10 або 12 елементів. Просвіт в системах каналів цеоліту повинен мати такий розмір, щоб молекули реагентів, диметилового ефіру і монооксиду вуглецю, могли вільно дифундувати в каркасну структуру цеоліту і виходити з неї. Краще, якщо просвіт утвореного 8-членним кільцем каналу або кишень має розмір, що дорівнює принаймні  $2,5 \times 3,6 \text{ \AA}$ .

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеоліт вибраний з числа цеолітів, що мають каркасну структуру типів MOR, FER, OFF, CHA, GME і MFS.

Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу MOR, включають морденіт. Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу FER, включають фер'єрит і ZSM-35. Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу OFF, включають офретит. Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу CHA, включають шабазит. Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу GME, включають гмелініт. Приклади цеолітів, що мають каркасну структуру типу MFS, включають ZSM-57.

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеоліт має каркасну структуру типу MOR і є морденітом, наприклад, морденітом у водневій формі або у амонієвій формі, переважно морденітом у водневій формі.

На додаток до елементів каркасної структури - кремнію і алюмінію, цеоліт може містити в своїй каркасній структурі додаткові елементи, наприклад, принаймні один з наступних: галій, бор і залізо, краще, якщо він містить галій.

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеолітом є морденіт, який, на додаток до кремнію і алюмінію, містить елементи каркасної структури, що представляють собою принаймні один, вибраний з групи, яка включає галій, бор і залізо, краще, якщо він містить галій.

Каталізатор, призначений для застосування в даному винаході, одержують шляхом кристалізації цеоліту з суміші для синтезу, яка містить органічний направляючий реагент для формування структури. Краще, якщо до використання цеоліту як каталізатора в способі карбонілювання його обробляють для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури з внутрішньої частини цеоліту. Краще, якщо після видалення з цеоліту органічного направляючого реагенту для формування структури, цеоліт включають в композит із зв'язуючою речовиною, наприклад, з неорганічним оксидом, що забезпечує готовому каталізатору додаткову твердість. Потім одержану суміш можна екструдувати й одержати частинки каталізатора необхідного типу.

Цеоліти, такі як морденіт, призначені для застосування в даному винаході, можна синтезувати шляхом кристалізації цеоліту з суміші для синтезу, що містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного або лужноземельного металу, воду і принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

Переважна процедура одержання цеоліту, призначеного для застосування у способах карбонілювання, запропонованих в даному винаході, включає наступні стадії:

(i) одержання цеоліту з суміші для синтезу, яка містить органічний направляючий реагент для формування структури;

(ii) обробка цеоліту, одержаного на стадії (i), для видалення з його структури органічного направляючого реагенту для формування структури;

(iii) обробка цеоліту, одержаного на стадії (ii), водним розчином, що містить амонієві іони;

(iv) сушіння обробленого амонієм цеоліту; і

(v) обробка цеоліту, одержаного на стадії (iv), для одержання водневої форми цеоліту.

Синтезований цеоліт може містити надлишок катіонів та аніонів в порах або на поверхні цеолітної структури, наприклад, надлишок іонів натрію і алюмінатних іонів. Їх можна видалити шляхом промивання. Таким чином, краще, якщо до проведення стадії (ii) цеоліт, одержаний на стадії (i), можна промити, наприклад, водою, краще деіонізованою водою. Промитий цеоліт

5

необов'язково можна сушити до обробки цеоліту, яка проводиться для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури.

Після того, як цеоліт синтезований, його можна включити в композит із зв'язуючою речовиною.

10

Краща процедура одержання цеоліту, включеного в композит зі зв'язуючим, що призначений для застосування у способах карбонілювання, запропонованих в даному винаході, додатково включає наступні стадії:

(vi) включення цеоліту, одержаного на стадії (v), в композит з неорганічним оксидним зв'язуючим з одержанням цеолітного композиту; і

(vii) прожарювання цеолітного композиту.

15

До проведення стадії прожарювання (vii) цеолітний композит не обов'язково можна виготовити у вигляді формованого продукту.

Джерелами діоксиду кремнію, оксиду алюмінію та лужного або лужноземельного металу можуть бути джерела, які зазвичай використовуються в синтезі цеолітів. Типовими джерелами діоксиду кремнію є колоїдний діоксид кремнію, осадовий діоксид кремнію, силікагель, тонкодисперсний діоксид кремнію і твердий діоксид кремнію, кремнієвмісні сполуки, такі як кремнієва кислота, силікати металів, такі як силікат натрію, і металосилікати, включаючи алюмосилікати, наприклад, алюмосилікат натрію.

20

Джерелом оксиду алюмінію може бути низка джерел, включаючи активований оксид алюмінію, тригідрат оксиду алюмінію, гамма-оксид алюмінію і розчинні у воді солі алюмінію, такі як сульфат алюмінію, нітрат алюмінію, гідратовані гідроксиди алюмінію і алюмінати, такі як алюмінат натрію або алюмінати інших металів.

25

Слід розуміти, що діоксид кремнію і оксид алюмінію, що використовуються в суміші для синтезу, призначений для одержання цеоліту, можуть бути надані за допомогою одного або більшої кількості вихідних реагентів. Наприклад, діоксид кремнію може бути наданий за допомогою водного розчину гідроксиду натрію або водного розчину силікату натрію.

30

Джерела лужного або лужноземельного металу включають легко розчинні у воді солі лужних або лужноземельних металів, такі як алюмінат натрію або силікат натрію, або вони можуть перебувати у формі гідроксидів, таких як гідроксиди лужних металів, переважно, гідроксид натрію.

35

Якщо необхідно, щоб в каркасній структурі цеоліту містилися додаткові метали, такі як тривалентні метали, що представляють собою принаймні один, вибраний з групи, яка включає галій, бор і залізо, то їх зазвичай додають до суміші для синтезу у формі розчинних у воді солей.

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеоліт одержують з суміші для синтезу, яка додатково містить джерело оксиду галію ( $Ga_2O_3$ ), таке як нітрат галію. Зокрема, морденіт, що містить галій як елемент каркасної структури, одержують з суміші для синтезу, що містить джерело оксиду галію.

40

Відомо, що у синтезі цеолітів використовують органічні направляючі реагенти для формування структури. Вибір органічного направляючого реагенту для формування структури залежить від структури цеоліту, яку необхідно одержати. Цеоліти, призначені для застосування в даному винаході, можна синтезувати з використанням органічних направляючих реагентів для формування структури, які є основними азотовмісними сполуками, включаючи первинні аміни, вторинні аміни, третинні аміни, четвертинні амонієві солі і основи та гетероциклічні азотовмісні сполуки. Ці сполуки можуть бути аліфатичними або ароматичними.

45

Підходящі аміни - направляючі реагенти для формування структури включають трибутиламін, діізобутиламін, циклогексиламін, ізобутиламін, циклогептиламін, триетиламін, трет-октиламін, піперидин та піролідін.

50

Підходящі четвертинні амонієві солі і основи включають аліфатичні четвертинні амонієві солі і основи, ароматичні четвертинні амонієві солі і основи, і гетероциклічні четвертинні амонієві солі і основи. Підходящі сполуки включають гідроксиди та солі, такі як галогеніди, наприклад, броміди.

55

Приклади аліфатичних четвертинних амонієвих направляючих реагентів для формування структури включають солі тетраалкіламонію і триалкілметиламонію.

Підходящі солі тетраалкіламонію включають солі тетраметиламонію, тетраетиламонію, тетрапропіламонію і тетрабутиламонію, такі як тетраетиламонійгідроксид і тетраетиламонійгалогеніди, наприклад, тетраетиламонійбромід.

Підходящі солі триалкілметиламонію включають триетилметиламонійгалогеніди, наприклад, триетилметиламонійбромід і триетилбутиламонійбромід і триметилбутиламонійбромід.

Приклади ароматичних четвертинних амонієвих сполук включають фенол - або бензилтриалкіламонієві сполуки, наприклад, бензилтриметиламонійбромід, бензилтриетиламонійбромід і фенолтриметиламонійбромід, або фенол- або бензилтетраалкіламонієві сполуки.

Приклади гетероциклічних четвертинних амонієвих направляючих реагентів для формування структури включають солі і основи етилпіперидинію і 1,1-діетилпіперидинію наприклад, 1,1-діетилпіперидинійгідроксид.

Також можна використовувати тричетвертинні і дичетвертинні амонієві солі, наприклад, 1,4-біс(триетиламоній)бутандибромід.

В деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу органічний направляючий реагент для формування структури вибраний з групи, яка включає тетраетиламонійбромід ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ), метилтриетиламонійбромід ( $\text{Et}_3\text{NMeBr}$ ), бензилтриметиламонійбромід ( $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}$ ) і 1,4-біс(триетиламоній)бутандибромід ( $(\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NEt}_3)\text{Br}_2$ ).

Кращим органічним направляючим реагентом для формування структури є тетраетиламонійбромід.

Додатковими прикладами основних азотовмісних сполук, які можна використовувати як направляючі реагенти для формування структури, є гетероциклічні сполуки, які містять принаймні одну функціональну аміногрупу, наприклад, морфоліни, такі як морфолінгідробромід.

У суміші для синтезу можна використовувати один або більшу кількість азотовмісних направляючих реагентів для формування структури.

У суміші для синтезу цеоліту також можна використовувати інші органічні направляючі реагенти для формування структури, наприклад,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -спирти, такі як метанол, етанол, пропаноли і 1,2-дигідроксіетан.

Компоненти суміші для синтезу можна додати до води в будь-якому порядку.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу цеоліт, наприклад, морденіт, можна одержати з суміші для синтезу, яка містить діоксид кремнію, наприклад, тонкодисперсний діоксид кремнію, розчинний у воді алюмінат, наприклад, алюмінат натрію, гідроксид лужного металу, наприклад, гідроксид натрію, органічний направляючий реагент для формування структури, наприклад, четвертинна амонієва сполука, така як аліфатична четвертинна амонієва сполука, наприклад, тетраалкіламонієва сполука, краще, тетраетиламонієва сполука, і більш краще, тетраалкіламонійгалогенід, наприклад, тетраетиламонійбромід, воду і не обов'язково джерело оксиду галію.

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеолітом є морденіт, цей морденіт містить галій як елемент каркасної структури і одержаний з суміші для синтезу, що містить тонкодисперсний діоксид кремнію, гідроксид натрію, алюмінат натрію, джерело оксиду галію, такий як нітрат галію і тетраетиламонійбромід.

Зазвичай для підтримки заданого складу цеоліту краще використовувати вихідні речовини, що мають відому чистоту і склад, щоб забезпечувати регулювання складу.

Компоненти об'єднують у воді в визначених співвідношеннях й одержують утворюючу цеоліт водну суміш для синтезу. Суміш для синтезу піддають гідротермічній обробці (з використанням або без використання тиску) протягом такого часу і при такій температурі, щоб відбувалася кристалізація.

Краще, якщо суміш для синтезу витримують до тих пір, поки не утворюються кристали цеоліту, наприклад, протягом проміжку часу, що становить від 6 до 500 год., при підвищеній температурі, наприклад, при температурі, що дорівнює від 80 до 210 °C. При більш низьких температурах, наприклад, при 80 °C, тривалість кристалізації збільшується. Встановлено, що особливо підходящими умовами проведення гідротермічної обробки є використання температури, що дорівнює від 150 до 170 °C, протягом приблизно від 3 до 14 днів при перемішуванні, наприклад, при струшуванні, відцентровому або барабанному перемішуванні.

Кристалізацію проводять з використанням або без використання тиску, але переважно, якщо її проводять під тиском, наприклад, в автоклаві з пристроєм для перемішування або в барабанному автоклаві. Потім одержаний кристалічний цеоліт відокремлюють від рідини і вилучають, наприклад, фільтруванням, промивають водою, переважно деіонізованою або дистильованою водою, і сушать. Синтетичний цеоліт кристалізується у вигляді дрібнодисперсного порошку, який має рентгенограму, характерну для цеоліту конкретного типу.

Для одержання необхідного цеоліту можна регулювати відношення кількостей компонентів суміші для синтезу. У випадку морденіту, можна використовувати наступні молярні відношення кількостей компонентів суміші для синтезу, представлені у вигляді відношень кількостей оксидів:

5  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ : від 10 до 100, краще від 20 до 60,

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : від 500 до 3000,

$\text{HPC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : від 1 до 15,

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : від 1 до 15, наприклад, від 1 до 10,

10 де М означає тривалентний метал, вибраний з числа одного або більшої кількості наступних: Al, Ga, В в Fe; НРС означає органічний направляючий реагент для формування структури, переважно основну азотовмісну сполуку.

У результаті процедури кристалізації вилучений цеоліт містить всередині пор органічний направляючий реагент для формування структури, що використовується в суміші для синтезу. Кристалічна структура по суті оточує органічний направляючий реагент для формування структури і органічний направляючий реагент для формування структури видаляють, щоб забезпечити каталітичну активність цеоліту.

20 До використання цеоліту як каталізатора в способах карбонілювання, запропонованих в даному винаході, з його пір видаляють органічний направляючий реагент для формування структури. Можна використовувати цілий ряд методів видалення, включаючи спалювання, або шляхом термічної обробки. Зазвичай видаляють принаймні 50 % органічного направляючого реагенту для формування структури і переважно, якщо видаляють практично весь органічний направляючий реагент для формування структури.

25 Переважною методикою видалення є термічна обробка, така як прожарювання. Умови проведення прожарювання включають використання температур, що знаходяться в діапазоні від приблизно 300 до приблизно 650 °C, переважно від приблизно 400 до приблизно 600 °C, наприклад, приблизно від 450 до 550 °C. Прожарювання можна провести в інертній атмосфері, такий як атмосфера азоту, або в окисній атмосфері, такий як кисень або повітря, протягом проміжку часу, що знаходиться в діапазоні від приблизно 1 до приблизно 9 год., або протягом більш тривалого часу.

30 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу органічний направляючий реагент для формування структури видаляють з цеоліту шляхом прожарювання цеоліту при температурі, що дорівнює від приблизно 450 до приблизно 550 °C, переважно протягом від 1 до 12 год. у присутності повітря, такого як статичне повітря.

35 Краще, якщо використовувану атмосферу ретельно регулюють, щоб запобігти неконтрольоване горіння вуглецю, що залишився в цеоліті після видалення органічного направляючого реагенту для формування структури. Краще, якщо такий вуглець видаляють з цеоліту шляхом прожарювання на повітрі. Краще, якщо стадію прожарювання регулюють таким чином, що температуру підвищують до кінцевої температури прожарювання регульованим чином. Ретельне регулювання підвищення температури попереджає або принаймні зводить до мінімуму локальний перегрів цеоліту. Регульоване прожарювання можна провести з використанням низьких лінійних швидкостей підвищення температури до необхідної температури прожарювання, таких, що дорівнюють менше 10 °C/хв, переважно, що дорівнюють менше 5 °C/хв.

45 Цеоліти, що містять лужний або лужноземельний метал, зазвичай натрій, переважно обробити для зменшення вмісту лужного/лужноземельного металу до або після обробки цеоліту, яку проводять для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури. Краще, якщо вміст лужного/лужноземельного металу зменшують після зазначеної обробки, яку проводять для видалення. Підходящі обробки, що проводять для видалення, включають звичайні процедури іонного обміну із заміною катіонів. Іонний обмін можна провести 50 один або більшу кількість разів шляхом введення у взаємодію цеоліту з водним розчином, що містить замінюючі катіони. Зазвичай іонний обмін проводять при температурах, що дорівнюють від приблизно 25 до приблизно 100 °C, протягом підходящого проміжку часу, наприклад, протягом приблизно від 1 до 6 год. Ступінь іонного обміну можна міняти шляхом зміни часу взаємодії, концентрації розчину, що містить замінюючі катіони, і температури.

55 Типові замінюючі катіони включають катіони водню, амонію і металів, включаючи їх суміші. З числа замінюючих катіонів перевагу надають катіонам водню, амонію, металів групи IB, наприклад, міді, металів групи VIIB, наприклад, платини, і металів групи VIA, наприклад, олова, та їх суміші, які зазвичай використовують у вигляді їх солей, переважно нітратів, хлоридів або сульфатів. Краще, якщо іонний обмін проводять з використанням джерела амонієвих катіонів, 60 такого як сіль амонію, наприклад, нітрат амонію або хлорид амонію.



Після введення у взаємодію цеоліту з водним розчином солі, що містить необхідний замінюючий катіон, його можна промити водою і сушити і одержати сухий цеоліт, що містить замінюючі катіони, що займають положення катіонів лужного/лужноземельного металу.

Краще, якщо цеоліти, що застосовуються в даному винаході, знаходяться в водневих або амонієвих формах, найбільш краще у водневій формі.

Амонієву форму цеоліту можна легко перетворити у водневу форму шляхом прожарювання. Прожарювання краще проводять при температурах, що знаходяться в діапазоні від 300 до 650 °C, краще знаходяться в діапазоні від 400 до 550 °C. Прожарювання призводить до того, що амонієвий іон розкладається і структура залишається у водневій формі.

Свіжосинтезовані цеоліти являють собою дрібнодисперсні кристалічні порошки. Оскільки порошок не має достатньої механічної міцності, його практичне застосування обмежене. Механічну міцність можна надати цеоліту шляхом формування цеоліту в частинки певної форми. Методи формування каталізаторів в частинки певної форми добре відомі в даній галузі техніки і їх можна провести шляхом одержання гелю або пасти з порошкоподібного цеоліту за допомогою додавання підходящого зв'язуючого, такого як глина або неорганічний оксид, і подальшої екструзії гелю або пасти в частинки необхідної форми з наступним сушінням. Одержаний екструдат також можна прожарити, наприклад, при температурах, що дорівнюють принаймні 500 °C, наприклад, що знаходяться в діапазоні від 500 до 550 °C.

Таким чином, переважно, якщо цеоліт, призначений для застосування в даному винаході, включений в композит принаймні з однією зв'язуючою речовиною. Приклади відповідних зв'язуючих речовин включають неорганічні оксиди, діоксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, алюмосилікати магнію, оксиди титану і оксиди цирконію. Переважні зв'язуючі речовини включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і діоксиди кремнію, наприклад, оксид алюмінію типу боміту.

Відношення вмістів цеоліту та зв'язуючої речовини може змінюватися в широких межах, але переважно, якщо зв'язуюча речовина може міститися в композиті в кількості, що знаходиться в діапазоні приблизно від 10 до 90 мас. % в перерахунку на масу композиту, переважно знаходиться в діапазоні від 10 до 65 мас. % у перерахунку на масу композиту.

Порошкоподібні цеоліти також можна сформувати в частинки без використання зв'язуючого. Типові частинки цеоліту включають екструдати, поперечний переріз яких має форму кола або включає безліч дугоподібних виступів, спрямованих назовні з центральної частини частинок цеоліту.

В одному варіанті здійснення даного винаходу цеоліт, наприклад, морденіт, включений в композит принаймні з однією неорганічною оксидною зв'язуючою речовиною, яка краще може бути вибрана з групи, яка включає оксиди алюмінію, діоксиди кремнію і алюмосилікати, і її використовують у вигляді формованого продукту, такого як екструдат. Краще, якщо морденіт включений в композит з оксидом алюмінію, наприклад, з оксидом алюмінію - бомітом. Морденіт, включений в композит з оксидом алюмінію, може містити галій як елемент каркасної структури.

Молярне відношення кількості діоксиду кремнію до кількості оксиду алюмінію в цеолітах, призначених для застосування в даному винаході, є об'ємним або повним. Його можна визначити будь-якою з низки методик хімічного аналізу. Такі методики включають методики з використанням рентгенівської флуоресценції, атомної абсорбції і ІПП (індуктивно пов'язана плазма). Всі вони дають практично однакове значення молярного відношення кількості діоксиду кремнію до кількості оксиду алюмінію.

Об'ємне молярне відношення кількості діоксиду кремнію до кількості оксиду алюмінію (у даному винаході також називають "SAR") для синтетичних цеолітів може змінюватися. Наприклад, значення SAR для цеоліту, такого як морденіт, може перебувати в діапазоні від такого, що дорівнює лише 5 до такого, що перевищує 90.

Краще, якщо значення SAR для цеолітів, призначених для застосування в даному винаході, може перебувати в діапазоні від 10 до 90, наприклад, в діапазоні від 20 до 60, наприклад, в діапазоні від 20 до 40. Однак, якщо це є необхідним, цеоліти, призначені для застосування в даному винаході, також можуть мати значення SAR, що знаходиться в діапазоні від 10 до 22, таке, що дорівнює від 13 до 22.

Цеоліт, одержаний із суміші для синтезу, що містить органічний направляючий реагент для формування структури, і переважно включений в композит із зв'язуючою речовиною, з успіхом використовують у реакції карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю. Краще, якщо такі цеоліти мають високу каталітичну активність в реакціях карбонілювання, в яких використовують еквімолярну або надмірну кількість водню.

Таким чином, даний винахід також стосується застосування цеоліту, одержаного із суміші для синтезу, що містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного

або лужноземельного металу, воду і принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури, як каталізатор для карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню, де молярне відношення кількості водню до кількості монооксиду вуглецю дорівнює не менше 1, для забезпечення поліпшеної селективності утворення продукту

5 - метилацетат і/або його виходу.

Диметилловий ефір, що використовується в даному винаході, може бути в основному чистим диметилловим ефіром. У промисловості диметилловий ефір одержують каталітичним перетворенням синтез-газу (сумішей водню і монооксиду вуглецю) над каталізаторами синтезу метанолу і дегідратації метанолу. Це каталітичне перетворення призводить до продукту, який

10 переважно містить диметилловий ефір, але може містити і деяку кількість метанолу. Використовуваний в даному винаході диметилловий ефір може містити невеликі кількості метанолу за умови, що кількість метанолу не настільки велика, щоб придушувати реакцію одержання продукту - метилацетату. Краще, якщо диметилловий ефір може містити 5 мас. % або меншу кількість, наприклад 1 мас. % або меншу кількість метанолу.

15 У диметилловий ефір можна включити розріджувачі. Приклади відповідних розріджувачів включають азот, аргон і гелій.

Краще, якщо концентрація метилового ефіру може знаходитися в діапазоні від 0,1 до 20 мол. %, наприклад, від 1,5 до 15 мол. % в перерахунку на повну кількість газів, які завантажуються для проведення способу для карбонілювання.

20 Краще, якщо використовуваний в способі карбонілювання диметилловий ефір знаходиться в паровій фазі.

Оскільки вода може пригнічувати карбонілювання диметилового ефіру з утворенням метилацетату, спосіб карбонілювання краще проводять в основному в безводному середовищі. При використанні в даному винаході "в основному безводне середовище" означає, що

25 концентрація води становить менше 1 мол. %, переважно менше 0,5 мол. %, більш переважно менше 0,2 мол. % і найбільш переважно менше 0,1 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, завантажуваних для проведення способу карбонілювання. Краще, якщо диметилловий ефір, монооксид вуглецю, водень і каталізатор сушать до використання в способі карбонілювання.

30 Монооксид вуглецю і водень, що використовуються в даному винаході, можуть бути в основному чистими, наприклад, такими монооксидом вуглецю і воднем, як зазвичай придбані у постачальників технічних газів, або вони можуть містити незначні кількості домішок, які не заважають реакції карбонілювання, таких як метан і діоксид вуглецю.

Синтез-газ являє собою суміш, що містить в основному монооксид вуглецю і водень в різних кількостях, але також може містити невеликі кількості діоксиду вуглецю і інертних газів, і він є у продажу. Звичайні методики одержання синтез-газу включають реакції перетворення джерел вуглеводнів, такі як паровий риформінг і часткове окиснення. Приклади джерел вуглеводнів, що

35 використовуються для одержання синтез-газу, включають біомасу, природний газ, метан, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-вуглеводні, нафту, вугілля і важкі фракції нафти.

40 Паровий риформінг зазвичай включає введення у взаємодію вуглеводню з парою з утворенням синтез-газу. Процедура може включати використання каталізаторів, таких як каталізатори на основі нікелю.

Часткове окиснення зазвичай включає введення у взаємодію вуглеводню з киснем або кисневмісним газом, таким як повітря, з утворенням синтез-газу. Часткове окиснення проводять

45 з використанням або без використання каталізаторів, таких як каталізатори на основі родію, платини або паладію.

Краще, якщо в даному винаході як джерело монооксиду вуглецю і водню можна використовувати синтез-газ.

50 Синтез-газ також не обов'язково може містити один або більшу кількість наступних: діоксид вуглецю і інертні гази.

Спосіб карбонілювання можна проводити в присутності розріджувача. Приклади відповідних розріджувачів включають інертні гази, такі як азот, аргон і гелій.

При взаємодії монооксиду вуглецю і диметилового ефіру з каталізатором за умов проведення реакції карбонілювання ініціюється реакція карбонілювання і як продукт реакції

55 одержують метилацетат. У реакції карбонілювання водень залишається в основному невитраченим.

Автори даного винаходу встановили, що цеоліти, одержані з використанням органічних направляючих реагентів для формування структури, мають істотно кращі характеристики при запуску і протягом усього часу проведення реакції карбонілювання, ніж цеоліти, одержані без

60 використання органічних направляючих реагентів для формування структури. Таким чином,

краще, якщо молярне відношення кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює не менше 1, підтримують протягом усього часу проведення способу. Зокрема, спосіб карбонілювання проводять за умов збагачення воднем і ці умови краще підтримувати протягом усього способу. У даному описі умови збагачення воднем означають, що спосіб карбонілювання

5 проводять при молярному надлишку водню, при цьому молярне відношення кількості водню до кількості монооксиду вуглецю дорівнює більше 1.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу молярне відношення водень:монооксид вуглецю знаходиться в діапазоні від 1 до 10, наприклад, в діапазоні від 1 до 4 або від 1 до 2.

10 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу молярне відношення водень:монооксид вуглецю дорівнює більше 1, наприклад, більш, ніж від 1 до 4, є таким, що дорівнює від 2 до 4, наприклад дорівнює 2.

Краще, якщо в способі, запропонованому в даному винаході, можна забезпечити виходи за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) для метилацетату, що дорівнюють приблизно 100 г/л/год. або

15 більше, наприклад, ВПЧ, що дорівнюють 400 г/л/год. або більше, такі, що знаходяться в діапазоні від 400 до 600 г/л/год.

Краще, якщо в способі, запропонованому в даному винаході, можна забезпечити селективності перетворення в метилацетат, що становлять від приблизно 80 % або більше, наприклад, селективність, що становить 90 % або більше, таку, що знаходиться в діапазоні від

20 90 до 99 %.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу спосіб карбонілювання проводять при молярному відношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює 2 або більше, такому, що знаходиться в діапазоні від 2 до 4, у присутності цеолітного каталізатора, одержаного із суміші для синтезу, що містить триетиламонійбромід, і селективність

25 перетворення в метилацетат становить принаймні 85 %, наприклад, від 90 до 99 %, і краще, якщо ВПЧ для метилацетату дорівнює не менше 400 г/л/год., наприклад, знаходиться в діапазоні від 400 до 600 г/л/год.

Для поліпшення селективності в систему як додатковий компонент завантаження можна ввести метилацетат. Краще, якщо метилацетат можна ввести в систему в кількості, що становить від 0,05 до 5 мол. %, наприклад, від 0,5 до 5 мол. % в перерахунку на повну кількість

30 газів, які завантажуються для проведення способу.

Краще, якщо спосіб карбонілювання проводять при температурі, що дорівнює від приблизно 200 до приблизно 350 °С, такий, що дорівнює від приблизно 240 до приблизно 320 °С, наприклад, дорівнює від приблизно 260 до приблизно 300 °С, наприклад, дорівнює від

35 приблизно 280 до приблизно 300 °С.

Спосіб карбонілювання можна провести при тиску, що знаходиться в діапазоні від 1 до 100 бар надлишкового тиску, наприклад, що знаходиться в діапазоні від 10 до приблизно 100 бар надлишкового тиску, наприклад, що знаходиться в діапазоні від 20 до 80 бар надлишкового тиску, переважно знаходиться в діапазоні від 50 до 80 бар надлишкового тиску.

40 В одному варіанті здійснення даного винаходу спосіб карбонілювання проводять при температурі, що дорівнює від приблизно 240 до приблизно 320 °С, наприклад, дорівнює від приблизно 280 до 300 °С, і при повному тиску, знаходиться в діапазоні від 10 до 100 бар надлишкового тиску, наприклад, знаходиться в діапазоні від 60 до 80 бар надлишкового тиску.

Краще, якщо спосіб карбонілювання проводять при повній часовій об'ємній швидкості газу (ЧОШГ), що дорівнює від приблизно 500 до приблизно 40000 год.<sup>-1</sup>, наприклад, дорівнює від

45 приблизно 2000 до приблизно 10000 год.<sup>-1</sup>.

Краще, якщо спосіб карбонілювання проводять в основному за відсутності галогенідів, таких як йодид. Термін "в основному за відсутності" означає, що повна кількість галогеніду, наприклад, йодиду, що міститься в газах, що завантажуються для проведення способу, і в

50 каталізаторі, становить менше 500 част./млн, переважно менше 100 част./млн.

При необхідності для видалення таких, що містяться в них, домішок, диметиловий ефір, водень і монооксид вуглецю можна ввести у взаємодію із захисним шаром безпосередньо перед введенням у взаємодію з шаром каталізатора. Підходящі захисні шари включають оксид алюмінію.

55 Краще, якщо спосіб карбонілювання проводять у вигляді парофазного способу, наприклад, у вигляді способу в нерухомому шарі. Якщо спосіб проводять у вигляді парофазного способу, то до завантаження в зону реакції сировина може перебувати в рідкій фазі. Однак до введення у взаємодію з каталізатором може знадобитися випаровування рідкофазних компонентів, наприклад, шляхом використання пристрою для попереднього нагрівання.

Спосіб карбонілювання можна провести в зоні реакції шляхом пропускання газоподібного завантаження, що містить диметилловий ефір, монооксид вуглецю і водень, через один або більшу кількість нерухомих шарів каталізатора, що підтримуються при необхідній температурі проведення реакції. Звісно слід розуміти, що зоною реакції може бути один або більша кількість окремих реакторів, між якими розташовані підходящі пристрої для забезпечення того, щоб на входи в кожен реактор підтримувалася необхідна температура проведення реакції.

Перед використанням каталізатор можна активувати, наприклад, шляхом нагрівання каталізатора до необхідної температури проведення реакції і протягом будь-якого необхідного проміжку часу в атмосфері одного або більшої кількості наступних: монооксид вуглець, водень і інертні гази, такі як азот і гелій.

Продукт реакції містить метилацетат. Зазвичай продукт реакції може додатково містити додаткові компоненти, такі як один або більшу кількість наступних: диметилловий ефір, що не прореагував, монооксид вуглецю, що не прореагував і водень.

Метилацетат можна вилучити з продукту реакції за будь-якою підходящою методикою.

Краще, якщо продукт реакції вилучають із зони реакції у формі пари і потім конденсують й одержують рідку фракцію, що містить метилацетат, і газоподібну фракцію, яка не конденсується. Потім газоподібну і рідку фракції можна розділити за відомими методиками, такими як методики з використанням газорідних сепараторів або сепараторів з тангенціальним впускним отвором.

Метилацетат, вилучений з продукту реакції, можна продати без обробки або його можна використовувати в подальших хімічних реакціях. Наприклад, деяка кількість вилученого метилацетату або весь вилучений метилацетат можна перетворити в оцтову кислоту, наприклад, шляхом реакції гідролізу. Реакції гідролізу відомі в даній галузі техніки і вони включають, наприклад, реакційну дистиляцію в присутності кислотного каталізатора.

Спосіб можна здійснювати у вигляді безперервного або періодичного способу, краще у вигляді безперервного способу.

Даний винахід проілюстровано за допомогою наведених нижче не обмежуючих прикладів.

Приклади

Приклад А (не відповідає даному винаходу)

Цей приклад ілюструє карбонілювання диметиллового ефіру в присутності водню і наявного у продажу Н-морденіту, одержаного без використання органічного направляючого реагенту для формування структури.

Реакцію карбонілювання проводили в проточній реакторній установці високого тиску, що складається з 16 однакових реакторів типу, описаного в WO 2005063372. У кожному реакторі (що має внутрішній діаметр, що дорівнює 9,2 мм) розташовувалася внутрішня трубка діаметром 3,2 мм. У реактор зверху на шар корунду товщиною 10 см (розмір частинок 125-160 мкм) поміщали приблизно 2 г (3 мл) каталізатора в перерахунку на масу в сухому стані (визначали по втратах композиту при прожарюванні шляхом нагрівання каталізатора до 600 °C з лінійною швидкістю підвищення температури, що дорівнює приблизно 30 °C/хв), розведеного за допомогою 3 мл корунду (розмір частинок становив від 125 до 160 мкм). Зверху на шар каталізатора поміщали шар корунду товщиною 11 см (розмір частинок 125-160 мкм). Тиск у реакторі підвищували до повного тиску, що дорівнює 70 бар, шляхом подачі газу складу 1CO: 2H<sub>2</sub> при швидкості потоку, що дорівнює 12 л/год., і потім нагрівали до температури, що дорівнює 300 °C, при швидкості, що дорівнює 2 °C/хв, і витримували при цій температурі протягом 3 год., потім завантаження в реактор замінювали на завантаження для реакції карбонілювання, яка містить монооксид вуглецю, водень і диметилловий ефір (ДМЕ), при повній часовій об'ємній швидкості газу, що дорівнює 4000 год.<sup>-1</sup>, і молярному відношенні H<sub>2</sub>:CO, що дорівнює 2. Реакції давали протікати при цих умовах протягом ще 161 год. Вихідний потік з реактора періодично пропускали через газовий хроматограф для визначення концентрації реагентів і продуктів реакції карбонілювання. Каталізатором являвся Н-морденіт (молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію дорівнювало 20), включений в композит з 20 мас. % оксиду алюмінію.

Виходи за один прохід в одиницю часу для реакції карбонілювання і селективності перетворення диметиллового ефіру в метилацетат наведені в представлених нижче таблицях 1 і 2 відповідно. Вихід за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) розраховували, як (кількість еквівалентів оцтової кислоти)/(л каталізатора)/год. Кількість еквівалентів оцтової кислоти визначали шляхом множення значення ВПЧ для метилацетату на 0,81 [тобто молекулярна маса (оцтова кислота)/молекулярна маса (метилацетат)].

Приклад 1

Цей приклад ілюструє карбонілювання диметилового ефіру в присутності водню і каталізатора, одержаного з використанням органічного направляючого реагенту для формування структури.

Повторювали приклад А з використанням каталізатора прикладу А, але в цьому випадку морденіт був одержаний з використанням органічного направляючого реагенту для формування структури (тетраетиламонійбромід). До використання морденіту в прикладі 1 з його пор видаляли органічний направляючий реагент для формування структури шляхом прожарювання.

Виходи за один прохід в одиницю часу для реакції карбонілювання і одержані селективності перетворення диметилового ефіру в метилацетат наведені в представлених нижче таблицях 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1

|            | Приклад А               | Приклад 1               |
|------------|-------------------------|-------------------------|
| Час (год.) | Середній ВПЧ (г/л/год.) | Середній ВПЧ (г/л/год.) |
| 0-20       | 15                      | 436                     |
| 20-40      | 29                      | 440                     |
| 40-60      | 32                      | 434                     |
| 60-80      | 33                      | 435                     |
| 80-100     | 33                      | 439                     |
| 100-120    | 34                      | 444                     |
| 120-140    | 34                      | 441                     |
| 140-160    | 36                      | 450                     |

Таблиця 2

|            | Приклад А                 | Приклад 1                 |
|------------|---------------------------|---------------------------|
| Час (год.) | Середня селективність (%) | Середня селективність (%) |
| 0-20       | 7                         | 85                        |
| 20-40      | 16                        | 91                        |
| 40-60      | 20                        | 92                        |
| 60-80      | 23                        | 93                        |
| 80-100     | 26                        | 93                        |
| 100-120    | 28                        | 93                        |
| 120-140    | 30                        | 93                        |
| 140-160    | 33                        | 94                        |

Із співставлення результатів, наведених у таблицях 1 і 2, можна ясно бачити, що каталізатор, одержаний без використання органічного направляючого реагенту для формування структури (приклад А), має високу каталітичну активність в присутності молярного надлишку водню, тоді як каталізатор, одержаний з використанням органічного направляючого реагенту для формування структури (приклад 1), має істотно поліпшену каталітичну активність.

#### Приклад 2

Одержання каталізатора

Н-морденіт, що містить Са і Al, включений в композит з оксидом алюмінію, одержували в автоклаві, виготовленому з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л за умов гідротермічної обробки.

40,5 г NaOH розчиняли в 1080 г води. До розчину NaOH при енергійному перемішуванні додавали 133,6 г SiO<sub>2</sub> (тонкодисперсний діоксид кремнію). Через 1 год. додавали водний розчин тетраетиламонійброміду (56,8 г розчиняли в 180 г води). Через 1 год. додавали водний розчин Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (36,12 г гідрату Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> виробництва фірми Aldrich розчиняли в 210 г води). Через 30 хв додавали водний розчин алюмінату натрію (3 г NaAlO<sub>2</sub> розчиняли в 210 г води). Одержану суміш перемішували протягом ще 1 год. і потім переносили в автоклав, виготовлений з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л. Умови гідротермічної обробки були наступними: температура =150 °С, тривалість проведення реакції = 14 днів при швидкості перемішування, що дорівнює 200 об/хв. Через 14 днів одержаний осад відфільтровували, промивали деіонізованою водою і сушили в сушильній шафі при 110 °С. Висушений цеоліт (молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію дорівнювало 100) прожарювали в статичному повітрі при 550 °С протягом 12 год. Для прожареного цеоліту 3 рази проводили процедуру обміну на амоній шляхом його обробки 1М розчином NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (водним), що використовується в кількості, що

становить 10 мл/(г цеоліту), при 80 °С протягом 1 год. Цеоліт, в якому відбувся обмін на амоній, промивали й відфільтровували з використанням деіонізованої води і потім сушили в сушильній шафі при 110 °С й одержували такий, що містить Ga і Al NH<sub>4</sub>-морденіт. 10 г NH<sub>4</sub>-морденіту, що містить Ga і Al і 5 г оксиду алюмінію Pural SCF (виробництва фірми Sasol) в порошкоподібному вигляді поміщали в колбу і перемішували при 100 об/хв і при температурі і тиску навколишнього середовища протягом 1 год. Перемішану суміш прожарювали в статичному повітрі при 500 °С протягом 3 год. і одержували Н-морденіт, що містить Са і Al, включений в композит з оксидом алюмінію. Цеолітний композит пресували при тиску, що дорівнює 12 т, в прес-формі діаметром 32 мм з використанням пневматичного пресу і подрібнювали і просівали до одержання фракцій з частинками розміром від 100 до 160 мкм.

Методика проведення реакції карбонілювання

Одержаний за описаною вище методикою Н-морденітний каталізатор, що містить Са і Al використовували для каталізу карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю, що проводиться наступним чином. Реакцію карбонілювання проводили в проточній реакторній установці високого тиску, що складається з 16 однакових ізотермічних паралельних протиточних трубчастих реакторів типу, описаного, наприклад, в WO2006107187. 100 мкл (0,0729 г) Каталізатора поміщали на шар спеченого металу (розмір пор 20 мкм), що знаходиться всередині реактора. Зверху на каталізатор поміщали 100 мкл гамма-оксиду алюмінію та решту простору в реакторі заповнювали карборундом. Каталізатор активували шляхом його нагрівання при атмосферному тиску до температури, що дорівнює 300 °С, з лінійною швидкістю підвищення температури, що дорівнює 5 °С/хв, при подачі газоподібної суміші монооксиду вуглецю, водню і гелію при молярному відношенні, що становить 1:2:0,1, при швидкості потоку газу, що дорівнює 6,1 мл/хв. Потім тиск в реакторі підвищували до 60 бар надлишкового тиску і протягом 2 год. давали встановитися рівновазі, після чого активацію каталізатора вважали завершеною. Потім газоподібне завантаження замінювали на газоподібне завантаження для карбонілювання, де молярне відношення Н<sub>2</sub>:СО приблизно дорівнювало 2, і містить 58,2 мол. % Н<sub>2</sub>, 29 мол. % СО, 2,8 мол. % He, 5 мол. % СО<sub>2</sub> і 5 мол. % диметилового ефіру, що вводиться при швидкості потоку газу, що дорівнює 6,7 мл/хв. Реакції дозволяли протікати при цих умовах протягом 188 год. Після проведення реакції протягом 188 год. газоподібне завантаження для карбонілювання заміняли на газоподібне завантаження, що містить 29 мол. % СО, 58,2 мол. % азоту, 2,8 мол. % He, 5 мол. % СО<sub>2</sub> і 5 мол. % диметилового ефіру, що вводиться при швидкості потоку газу, що дорівнює 6,7 мл/хв, і реакцію продовжували протягом ще 100 год.

Вихідний потік з реактора аналізували шляхом його пропускання через газовий хроматограф Interscience Trace, забезпечений двома детекторами теплопровідності (ДТП) і одним полум'яним іонізаційним детектором (ПІД). Один канал ДТП був забезпечений двома колонками, Carboxen 1010 (2 м×0,32 мм) і Carboxen 1010 (28 м×0,32мм). Другий канал ДТП був забезпечений колонками Poraplot U (2 м×0,32 мм) і Poraplot Q (12 м×0,32 мм). Канал ПІД був забезпечений колонками Rtx-1, 1 мкм (20 м×0,32 мм), і Rtx-wax, 0,25 мкм (2 м×0,32 мм).

Результати експерименту наведені на фіг. 1, на якому представлений вихід за один прохід в одиницю часу для метилацетату, виражений в грамах на 1 кілограм каталізатора за 1 год. (ВПЧ для MeOAc, г/кг/год.), залежно від тривалості робочого циклу. Як видно з фіг. 1, у проміжку часу від 25 до 188 год. використовували газоподібне завантаження для карбонілювання, де молярне відношення Н<sub>2</sub>:СО приблизно дорівнювало 2, і ВПЧ для MeOAc дорівнює приблизно 600 г/кг/год. Через 188 год. Н<sub>2</sub>, що міститься в газоподібному завантаженні заміняли на N<sub>2</sub> і починалася швидка дезактивація каталізатора, це вказує на те, що для забезпечення високих виходів за один прохід в одиницю часу для MeOAc у завантаженні для карбонілювання необхідна присутність Н<sub>2</sub>.

Приклад 3

Одержання каталізатора А

Водний розчин тетраетиламонійброміду (56,78 г в 180 г Н<sub>2</sub>О) додавали до 133,6 г SiO<sub>2</sub> (Aldrich, тонкодисперсний діоксид кремнію), диспергованому у 900 г води, і суміш ретельно перемішували протягом 1 год., потім до суміші при енергійному перемішуванні додавали водний розчин NaOH (40,64 г розчиняли в 180 г Н<sub>2</sub>О). Через 90 хв до суміші при перемішуванні додавали водний розчин NaAlO<sub>2</sub> (8,7 г NaAlO<sub>2</sub> (Fischer Scientific GP grade) розчиняли в 210 г Н<sub>2</sub>О) і 210 г води і суміш перемішували протягом ще 1 год. і потім її переносили в автоклав, виготовлений з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л, в якому її піддавали гідротермічній обробці при температурі, що дорівнює 150 °С, протягом 3,5 днів при швидкості перемішування, що дорівнює 500 об/хв. Через 3,5 дня утворювалися кристали цеоліту, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, промивали деіонізованою водою і сушили в сушильній шафі при 90 °С. 20 г Висушеного цеоліту (молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію дорівнювало 24)

прожарювали в статичному повітрі при 550 °C протягом 12 год. для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури. У прожареному цеоліті проводили процедуру обміну на амоній шляхом його обробки водним розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (100 мл, 1 М), нагрівали до 80 °C і суміш перемішували при цій температурі протягом 1 год. Одержану суспензію фільтрували і тверду речовину промивали за допомогою  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Цю процедуру обміну на амоній повторювали ще двічі. На заключній стадії фільтрування тверду речовину промивали деіонізованою водою замість  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , потім промиту тверду речовину сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом 24 год. Висушена тверда речовина являло собою морденіт в амонієвій формі.

10 г Амонієвої форми морденіту і 2,5 г оксиду алюмінію Pural SCF 55 (Sasol) обережно перемішували до одержання однорідної суміші. До однорідної суміші додавали приблизно 17 мл деіонізованої води і ретельно перемішували і одержували однорідну пасту. До пасти додавали 4 мл водного розчину  $\text{HNO}_3$  (6,9 мас. %  $\text{HNO}_3$  в деіонізованій воді) і перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год., потім сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом ночі і потім прожарювали в статичному повітрі при 500 °C протягом 3 год.

#### Одержання каталізатора В

Водний розчин метилтриетиламонійброміду ( $\text{Et}_3\text{NMeBr}$ ) (52,96 г в 180 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) додавали к 133,7 г  $\text{SiO}_2$  (Aldrich, тонкодисперсний діоксид кремнію), диспергованому у 900 г води, і суміш ретельно перемішували протягом 1 год., потім до суміші при енергійному перемішуванні додавали водний розчин (40,71 г розчиняли в 180 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Через 90 хв до суміші при перемішуванні додавали водний розчин  $\text{NaAlO}_2$  (17,44 г  $\text{NaAlO}_2$  (Fischer Scientific GP grade) розчиняли в 210 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) і 210 г води і суміш перемішували протягом ще 1 год. і потім її переносили в автоклав, виготовлений з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л, в якому її піддавали гідротермічній обробці при температурі, що дорівнює 170 °C, протягом 3,5 днів при швидкості перемішування, що дорівнює 550 об/хв. Через 3,5 дня утворювалися кристали цеоліту, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, промивали деіонізованою водою і сушили в сушильній шафі при 90 °C. 20 г Висушеного цеоліту (молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію дорівнювало 13,5) прожарювали в статичному повітрі при 550 °C протягом 12 год. для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури з цеолітної структури. У прожареному цеоліті проводили процедуру обміну на амоній шляхом його обробки водним розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (200 мл, 1М), нагрівали до 80 °C і суміш перемішували при цій температурі протягом 1 год. Одержану суспензію фільтрували і тверду речовину промивали за допомогою  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Цю процедуру обміну на амоній повторювали ще двічі. На заключній стадії фільтрування тверду речовину промивали деіонізованою водою замість  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , потім промиту тверду речовину сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом 24 год. Висушена тверда речовина являла собою морденіт в амонієвій формі.

17,3 г Амонієвої форми морденіту і 4,3 г оксиду алюмінію Pural SCF 55 (Sasol) обережно перемішували до одержання однорідної суміші. До однорідної суміші додавали 44 мл деіонізованої води і ретельно перемішували і одержували однорідну пасту. До пасти додавали 7 мл водного розчину  $\text{HNO}_3$  (6,9 мас. %  $\text{HNO}_3$  в деіонізованій воді) і перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год., потім сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом ночі і потім прожарювали в статичному повітрі при 450 °C протягом 3 год.

#### Методика проведення реакції карбонілювання

Кожен з каталізаторів А і В, одержаних вище, використовували для каталізу реакцій карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню. Реакції проводили в проточній реакторній установці високого тиску, що складається з 64 однакових ізотермічних паралельних протиточних трубчастих реакторів типу, описаного, наприклад, в WO2006107187. Реактори об'єднували в 4 блоки по 16 реакторів, кожен блок мав незалежний регулятор температури. Кожен реактор містив шар спеченого металу з порами розміром 20 мкм, на який поміщали 100 мкл каталізатора (спресованого і просіяного з відбором фракції з частинками розміром 100-160 мкм), що забезпечувало ЧОШГ, що дорівнює 4000 год.<sup>-1</sup>. Каталізатори активували шляхом їх нагрівання при атмосферному тиску до температури, що дорівнює 100 °C, в потоці інертного газу при швидкості потоку, що дорівнює 6,7 мл/хв в кожному реакторі, і витримували при цій температурі протягом 1 год. Потім тиск в реакторах підвищували до 70 бар надлишкового тиску і протягом 1 год. давали встановитися рівновазі, після чого активацію каталізатора вважали завершеною. У кожен реактор вводили завантаження для реакції карбонілювання, яка містить 29 мол. % монооксиду вуглецю, 58 мол. % водню, 10 мол. % диметилового ефіру, 1 мол. %  $\text{N}_2$  і 2 мол. %  $\text{He}$ , при наступних умовах проведення реакції: 300 °C і 70 бар надлишкового тиску, і реакції давали протікати протягом 10 днів.

Вихідний потік з реактора аналізували шляхом його пропускання через два газових хроматографа Interscience Trase. Один газовий хроматограф був забезпечений одним детектором теплопровідності (ДТП), що містить колонку Molsieve 5A (25 м×0,32мм), і одним полум'яним іонізаційним детектором (ПІД), що містить колонку DB 624 (28 м×0,25 мм). Другий газовий хроматограф був забезпечений одним ДТП, що містить колонку Carboxen 1010 (28 м×0,32мм), і двома ПІД; перший ПІД був забезпечений колонкою Wax FFAP (18 м×0,25 мм) і другий ПІД був забезпечений колонкою Gaspro (20 м×25 мм).

У представленій нижче таблиці 3 наведені середні виходи за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) для ацетильованих продуктів і селективності перетворення в метилацетат, одержані при використанні кожного з каталізаторів А і В після проведення реакції карбонілювання протягом 100 год.

Таблиця 3

| Каталізатор | ОНРС*                 | ВПЧ (г/л/год.) | Селективність (%) |
|-------------|-----------------------|----------------|-------------------|
| A           | Et <sub>4</sub> NBr   | 734            | 95,7              |
| B           | Et <sub>3</sub> NMeBr | 215            | 98,5              |

\* ОНРС = органічний направляючий реагент для формування структури

Приклад 4

Одержання каталізатора С

Водний розчин 1,4-біс(триетиламоній)бутандиброміду [Et<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NEt<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> (51 г в 180 г H<sub>2</sub>O) додавали до 133,5 г SiO<sub>2</sub> (Aldrich, тонкодисперсний діоксид кремнію), диспергованого у 900 г води, і суміш ретельно перемішували протягом 1 год., потім до суміші при енергійному перемішуванні додавали водний розчин NaOH (40,3 г розчиняли в 180 г H<sub>2</sub>O). Через 90 хв до суміші при перемішуванні додавали водний розчин NaAlO<sub>2</sub> (17,50 г NaAlO<sub>2</sub> (Fischer Scientific GP grade) розчиняли в 210 г H<sub>2</sub>O) і 210 г і суміш перемішували протягом ще 1 год. і потім її переносили в автоклав, виготовлений з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л, в якому її піддавали гідротермічній обробці при температурі, що дорівнює 170 °С, протягом 3,5 днів при швидкості перемішування, що дорівнює 550 об/хв. Через 3,5 дня утворювалися кристали цеоліту, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, промивали деіонізованою водою і сушили в сушильній шафі при 110 °С. 50 г Висушеного цеоліту (молярне відношення діоксид кремнію:оксид алюмінію дорівнювало 13,4) прожарювали в статичному повітрі при 550 °С протягом 12 год. для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури з цеолітної структури. У прожареному цеоліті проводили процедуру обміну на амоній шляхом його обробки водним розчином NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (500 мл, 1М), нагрівали до 80 °С і суміш перемішували при цій температурі протягом 1 год. Одержану суспензію фільтрували і тверду речовину промивали за допомогою NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Цю процедуру обміну на амоній повторювали ще двічі. На заключній стадії фільтрування тверду речовину промивали деіонізованою водою замість NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, потім промиту тверду речовину сушили в сушильній шафі при 90 °С протягом 24 год. Висушена тверда речовина являла собою морденіт в амонієвій формі.

30 г Амонієвої форми морденіту і 7,5 г оксиду алюмінію Pural SCF 55 (Sasol) обережно перемішували до одержання однорідної суміші. До однорідної суміші додавали приблизно 50 мл деіонізованої води і ретельно перемішували і одержували однорідну пасту. До пасти додавали 12 мл водного розчину HNO<sub>3</sub> (6,9 мас. % HNO<sub>3</sub> в деіонізованій воді) і перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год., потім сушили в сушильній шафі при 90 °С протягом ночі і потім прожарювали в статичному повітрі при 450 °С протягом 3 год.

Методика проведення реакції карбонілювання

Каталізатор прикладу А і каталізатор С, одержані вище, використовували для каталізу реакцій карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню з використанням методики проведення реакції карбонілювання, описаної вище в прикладі 3, з використанням завантаження для реакції карбонілювання, що містить 29 мол. % монооксиду вуглецю, 58 мол. % водню, 10 мол. % диметилового ефіру, 0,5 мол. % метилацетату, 0,5 мол. % N<sub>2</sub> і 2 мол. % He, при наступних умовах проведення реакції: 300 °С і 70 бар надлишкового тиску, протягом 10 днів.

У представленій нижче таблиці 3 наведені середні виходи за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) для ацетильованих продуктів і селективності перетворення в метилацетат, одержані при використанні каталізатора прикладу А і каталізатора С після проведення реакції карбонілювання протягом 100 год.



Таблиця 4

| Каталізатор | ОНРС*   | ВПЧ (г/л/год.) | Селективність (%) |
|-------------|---|----------------|-------------------|
| С           | $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NEt}_3]\text{Br}_2$ | 123            | 96,5              |
| Приклад А   | відсутній   | 99             | 92,3              |

\* ОНРС = органічний направляючий реагент для формування структури

Приклад 5

Одержання каталізатора D

- 5 Водний розчин бензилтриметиламонійброміду ( $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}$ ) (61,14 г в 180 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) додавали до 133,6 г  $\text{SiO}_2$  (Aldrich, тонкодисперсний діоксид кремнію), диспергованому у 900 г води, і суміш ретельно перемішували протягом 1 год., потім до суміші при енергійному перемішуванні додавали водний розчин  $\text{NaOH}$  (40,64 г розчиняли в 180 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Через 90 хв до суміші при перемішуванні додавали водний розчин  $\text{NaAlO}_2$  (17,44 г  $\text{NaAlO}_2$  (Fischer Scientific GP grade) розчиняли в 210 г  $\text{H}_2\text{O}$ ) і 210 г води і суміш перемішували протягом ще 1 год. і потім її переносили в автоклав, виготовлений з нержавіючої сталі, об'ємом 4 л, в якому її піддавали гідротермічній обробці при температурі, що дорівнює 170 °C, протягом 3,5 днів при швидкості перемішування, що дорівнює 550 об / хв. Через 3,5 дня утворювалися кристали цеоліту, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, промивали деіонізованою водою і сушили в сушильній шафі при 90 °C. 20 г Висушеного цеоліту (молярне відношення діоксид кремнію:оксид
- 10 алюмінію дорівнювало 13,4) прожарювали в статичному повітрі при 550 °C протягом 12 год. для видалення органічного направляючого реагенту для формування структури з цеолітної структури. У прожареному цеоліті проводили процедуру обміну на амоній шляхом його обробки водним розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (200 мл, 1М), нагрівали до 80 °C і суміш перемішували при цій температурі протягом 1 год. Одержану суспензію фільтрували і тверду речовину промивали за допомогою  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Цю процедуру обміну на амоній повторювали ще двічі. На заключній стадії фільтрування тверду речовину промивали деіонізованою водою замість  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , потім промиту тверду речовину сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом 24 год. Висушена тверда речовина являла собою морденіт в амонієвій формі.

- 25 19,3 г Амонієвої форми морденіту і 4,8 г оксиду алюмінію Pural SCF 55 (Sasol) обережно перемішували до одержання однорідної суміші. До однорідної суміші додавали 43 мл деіонізованої води і ретельно перемішували і одержували однорідну пасту. До пасти додавали 7,7 мл водного розчину  $\text{HNO}_3$  (6,9 мас. %  $\text{HNO}_3$  в деіонізованій воді) і перемішували при кімнатній температурі протягом 4 год., потім сушили в сушильній шафі при 90 °C протягом ночі і
- 30 потім прожарювали в статичному повітрі при 450 °C протягом 3 год.

Методика проведення реакції карбонілювання

- Каталізатори D і B, одержані вище, використовували для каталізу реакцій карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності водню з використанням методики проведення реакції карбонілювання, описаної вище в прикладі 3, з використанням
- 35 завантаження для реакції карбонілювання, що містить 29 мол. % монооксиду вуглецю, 58 мол. % водню, 10 мол. % диметилового ефіру, 1 мол. %  $\text{N}_2$  і 2 мол. % He, при наступних умовах проведення реакції: 280 °C і 70 бар надлишкового тиску, протягом 10 днів.

- В представленій нижче таблиці 5 наведені середні виходи за один прохід в одиницю часу (ВПЧ) для ацетилованих продуктів і селективності перетворення в метилацетат, одержані при
- 40 використанні каталізатора B і каталізатора D після проведення реакції карбонілювання протягом 100 год.

Таблиця 5

| Каталізатор | ОНРС*                                | ВПЧ (г/л/год.) | Селективність (%) |
|-------------|--------------------------------------|----------------|-------------------|
| B           | $\text{Et}_3\text{NMeBr}$            | 88             | 98,4              |
| D           | $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}$ | 64             | 98,2              |

\* ОНРС = органічний направляючий реагент для формування структури.

45

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у
- 50 присутності водню при молярному відношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю,

що дорівнює більше ніж 1, і каталізатором є цеоліт, одержаний із суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.

2. Спосіб за пунктом 1, в якому суміш для синтезу додатково містить джерело діоксиду кремнію, джерело оксиду алюмінію, джерело лужного або лужноземельного металу і воду.

5 3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому суміш для синтезу додатково містить джерело оксиду галію ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ).

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому органічним направляючим реагентом для формування структури є основна азотовмісна сполука.

10 5. Спосіб за пунктом 4, в якому основна азотовмісна сполука вибрана з групи, яка включає первинні аміни, вторинні аміни, третинні аміни, четвертинні амонієві солі і основи, і гетероциклічні азотовмісні сполуки.

6. Спосіб за пунктом 5, в якому четвертинною амонієвою сполукою є аліфатична або ароматична четвертинна амонієва сполука.

15 7. Спосіб за пунктом 6, в якому аліфатична четвертинна амонієва сполука вибрана з групи, яка включає солі тетраалкіламонію і солі триалкілметиламонію.

8. Спосіб за пунктом 7, в якому тетраалкіламонієвою сполукою є тетраетиламонієва сполука.

9. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6, в якому органічний направляючий реагент для формування структури вибраний з групи, яка включає  $\text{Et}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Et}_3\text{NMeBr}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}$  і  $(\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NEt}_3)\text{Br}_2$ .

20 10. Спосіб за пунктом 9, в якому органічним направляючим реагентом для формування структури є  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому органічний направляючий реагент для формування структури видаляють з цеоліту до його використання як каталізатора.

12. Спосіб за пунктом 11, в якому видалення з цеоліту органічного направляючого реагенту для формування структури проводять шляхом термічної обробки.

25 13. Спосіб за пунктом 12, в якому термічною обробкою є прожарювання, яке проводиться при температурі, що знаходиться в діапазоні від 450 до 550 °C.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому цеоліт містить принаймні один канал, утворений 8-членним кільцем.

30 15. Спосіб за пунктом 14, в якому утворений 8-членним кільцем канал сполучений принаймні з одним каналом, який утворений кільцем, що містить 10 або 12 елементів.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому цеоліт вибраний з числа цеолітів, що мають каркасну структуру типу MOR, FER, CHA, OFF, GME і MFS.

17. Спосіб за пунктом 16, в якому цеоліт має каркасну структуру типу MOR і є морденітом.

18. Спосіб за пунктом 17, в якому морденіт знаходиться у водневій формі.

35 19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому цеоліт як елементи каркасної структури містить кремній, алюміній та принаймні один з наступних: галій, бор і залізо.

20. Спосіб за пунктом 19, в якому цеоліт містить наступні елементи каркасної структури: кремній, алюміній і галій.

40 21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому цеоліт включений в композит із зв'язуючою речовиною.

22. Спосіб за пунктом 21, в якому зв'язуючою речовиною є оксид алюмінію.

23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому каталізатор використовують у вигляді формованого продукту.

45 24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому молярне відношення кількості водню до кількості монооксиду вуглецю знаходиться в діапазоні від 2 до 4.

25. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому сумішшю монооксиду вуглецю і водню, що використовується в способі, є синтез-газ.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де спосіб проводять при температурі, що дорівнює від 200 до 350 °C.

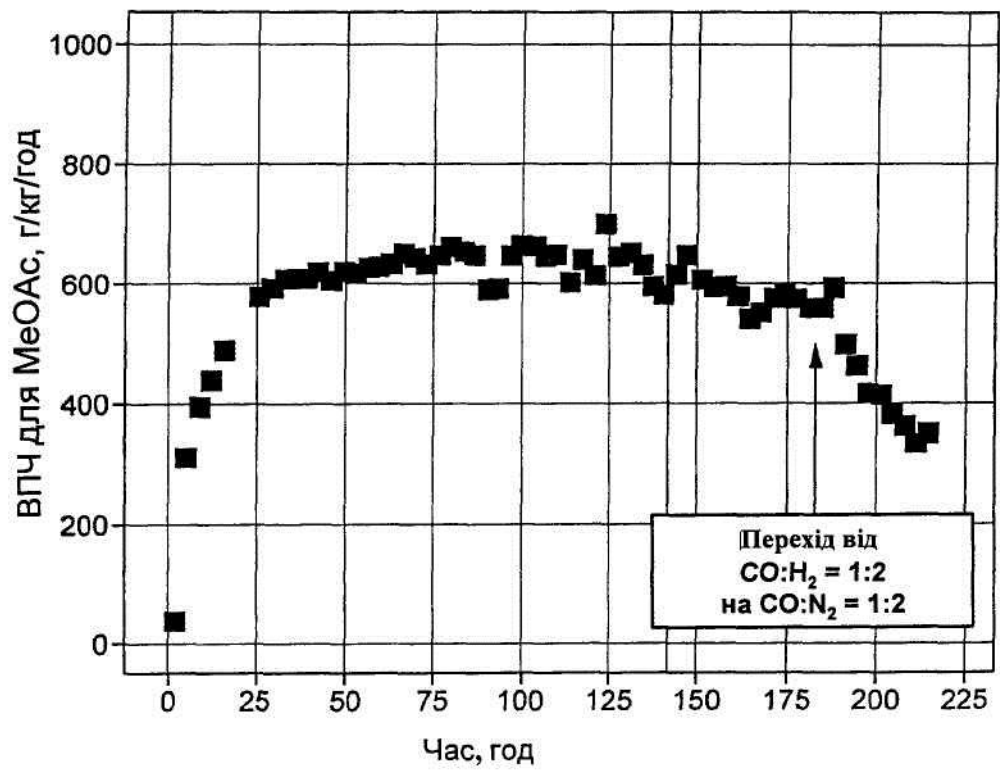
50 27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де спосіб проводять при повному тиску, що знаходиться в діапазоні від 10 до 100 бар надлишкового тиску.

28. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вода міститься в концентрації, що становить менше 1 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, які завантажуються для проведення способу карбонілювання.

55 29. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому метилацетат вводять у процес у кількості, яка становить від 0,05 до 5 мол. % у перерахунку на повну кількість газів, які завантажуються для проведення способу.

30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де спосіб проводять у вигляді парової фази.

31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому метилацетат вилучають з продукту реакції, що містить метилацетат, і деяку кількість вилученого метилацетату або весь вилучений метилацетат перетворюють на оцтову кислоту.
- 5 32. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де спосіб проводять у вигляді безперервного способу.
33. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому цеоліт одержують способом, що включає стадії:
  - (i) одержання цеоліту з суміші для синтезу, яка містить органічний направляючий реагент для формування структури;
  - 10 (ii) обробки цеоліту, одержаного на стадії (i), для видалення з його структури органічного направляючого реагенту для формування структури;
  - (iii) обробки цеоліту, одержаного на стадії (ii), водним розчином, що містить амонієві іони;
  - (iv) сушіння обробленого амонієм цеоліту; і
  - (v) обробки цеоліту, одержаного на стадії (iv), для одержання водневої форми цеоліту.
- 15 34. Спосіб за пунктом 33, який додатково включає стадії:
  - (vi) включення цеоліту, одержаного на стадії (v), в композит з неорганічним оксидним зв'язуючим з одержанням цеолітного композиту; і
  - (vii) прожарювання цеолітного композиту.
- 20 35. Спосіб за пунктом 34, в якому до проведення стадії (vi) цеолітний композит готують у вигляді формованого продукту.
36. Спосіб за будь-яким з пунктів 33-35, в якому цеолітом є морденіт.
37. Спосіб поліпшення робочих характеристик цеолітного каталізатора в способі карбонілювання диметилового ефіру монооксидом вуглецю в присутності каталізатора з одержанням продукту реакції - метилацетату, де спосіб карбонілювання проводять у
- 25 присутності водню при молярному відношенні кількості водню до кількості монооксиду вуглецю, що дорівнює більше ніж 1, де цеоліт одержують із суміші для синтезу, що містить принаймні один органічний направляючий реагент для формування структури.
38. Спосіб за пунктом 37, в якому цеоліт одержують з суміші для синтезу за будь-яким з пунктів 2-13 або способом за будь-яким з пунктів 33-35.
- 30 39. Спосіб за пунктом 37 або пунктом 38, в якому цеолітом є цеоліт за будь-яким з пунктів 14-23.
40. Спосіб за будь-яким з пунктів 37-39, де спосіб карбонілювання проводять способом за будь-яким з пунктів 24-32.



Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,  
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601