



УКРАЇНА

(19) **UA**
(51) МПК(11) **122055**(13) **C2**

C07C 67/37 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
C07C 41/16 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2016 11747	(72) Винахідник(и): Деніел Беріан Джон (GB), Санлі Джон Гленн (GB), Тейлор Расселл Алан (GB), Армітейдж Гарет Джеральд (GB)
(22) Дата подання заявки: 12.06.2015	(73) Власник(и): БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.09.2020	(74) Представник: Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 14173358.4	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2011/027105 A1, 10.03.2011 WO 2013/124404 A1, 29.08.2013 WO 2013/124423 A1, 29.08.2013 US 2009/107833 A1, 30.04.2009 WO 2009/045253 A1, 09.04.2009
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 20.06.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.03.2017, Бюл.№ 5	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2020, Бюл.№ 17	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2015/063151, 12.06.2015	

(54) ПОКРАЩЕНІ КАТАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПОСОБАХ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу гідролізу метилацетату принаймні одним з наступних: вода і метанол в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда з одержанням оцтової кислоти, у якому робочі характеристики каталізатора покращуються шляхом використання метилацетатної сировини, в якій повна кількість домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану підтримується такою, що дорівнює 100 мас. част./млн або менше при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

UA 122055 C2

Даний винахід стосується способу покращення робочих характеристик твердих кислотних каталізаторів при одержанні оцтової кислоти з сировини, яка містить метилацетат з використанням таких каталізаторів. Зокрема, даний винахід стосується способу покращення робочих характеристик каталізаторів - кислот Бренстеда при спільному одержанні оцтової

5 кислоти і диметилового ефіру з метилацетату і метанолу з використанням таких каталізаторів.

Метилацетат можна гідролізувати з одержанням оцтової кислоти в присутності кислотного каталізатора і води. Наприклад, також відомо з CN 1541991, що складні ефіри можна гідролізувати з одержанням відповідної кислоти в присутності амонієвої солі гетерополікислоти, такої як амонієва сіль фосфорновольфрамкової кислоти або кремнійвольфрамкової кислоти.

10 В US 6521783 описаний спосіб, в якій оцтову кислоту, метилацетат, метанол, диметиловий ефір і воду подають в реактор гідролізу/дегідратації, який містить каталізатор гідролізу складного ефіру і каталізатор дегідратації спирту, які можуть бути однаковими або різними. Каталізатор дегідратації спирту можна вибрати з групи, яка включає тверду кислоту, гетерополікислоти, кислі цеоліти, модифікований діоксидом титану або діоксидом кремнію

15 оксид алюмінію, фосфат алюмінію або оксид вольфраму на підкладці з діоксиду кремнію-оксиду алюмінію. Каталізатор гідролізу складного ефіру можна вибрати з групи, яка включає кислі іонообмінні смоли, кислотний гамма-оксид алюмінію, фторований оксид алюмінію, модифікований сульфатом або вольфрамом оксид цирконію, модифікований діоксидом титану або діоксидом кремнію оксид алюмінію, фосфат алюмінію, оксид вольфраму на підкладці з діоксиду кремнію-

20 оксиду алюмінію, глини, неорганічні кислоти на підкладці, цеоліти або гетерополікислоти.

В WO 2011/027105 описано застосування кислотних цеолітів для каталізу дегідратації і гідролізу сумішей метанолу і метилацетату і стверджують, що такі цеоліти містять 10-членний кільцевий канал і 2-мірну систему каналів.

В WO 2013/124404 описаний спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового

25 ефіру з суміші метанолу і метилацетату шляхом взаємодії суміші при температурі від 200 до 260°C з каталітичною композицією, що містить цеоліт, що включає 2-мірну систему каналів, що містить принаймні один канал, який містить 10-членне кільце, і при молярному відношенні діоксид кремнію: оксид алюмінію, що дорівнює принаймні 22: 1.

В WO 2013/124423 описаний спосіб спільного одержання оцтової кислоти і диметилового

30 ефіру шляхом взаємодії суміші метанолу і метилацетату з цеолітним каталізатором, що включає 2-мірну систему каналів, що містить принаймні один канал, який містить 10-членне кільце, і в якому не менше 5 % його катіонообмінних центрів зайняті одним або більшою кількістю катіонів лужних металів.

Як показано вище, метилацетат можна гідролізувати з одержанням оцтової кислоти в

35 присутності кислотних цеолітних каталізаторів та інших твердих каталізаторів - кислот Бренстеда. Метилацетатну сировину можна одержати з продуктів карбонілювання простих ефірів або можна ввести у вигляді суміші з метанолом у вигляді побічного продукту гідролізу полівінілацетату, який використовується для одержання полівінілового спирту. У таких способах ацетальдегід і його сполуки-попередники, такі як 1,1-диметоксіетан, можуть утворитися у

40 вигляді небажаних побічних продуктів, зазвичай в результаті побічних реакцій.

В US 2009/0107833 описаний спосіб видалення ацетальдегіду з потрійних сумішей метилацетату, метанолу і ацетальдегіду, який включає а) загрузку суміші в дистиляційну колону; б) дистиляцію суміші при тиску, що дорівнює 10 фунт-сила/дюйм² надлишкове або

45 більше, для одержання потоку пари, що відводиться з верху колони, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантажуваною сумішшю, і залишкового потоку, збідненого ацетальдегідом в порівнянні з завантажуваною сумішшю; і с) відбір залишкового потоку, збідненого ацетальдегідом, з дистиляційної колони.

В WO 2009/045253 описаний спосіб видалення домішок альдегіду з метилацетату, що подається, шляхом його взаємодії з поліолом і перетворення домішок альдегіду в циклічні

50 ацетали, які потім можна видалити шляхом відгону.

Відповідно до винаходу було встановлено, що присутність ацетальдегіду і його сполук-попередників в проведених при каталізі твердою кислотою способах одержання оцтової кислоти може мати шкідливий вплив на каталітичні властивості (активність і/або термін служби) каталізаторів і, зокрема, на робочі характеристики твердих каталізаторів - кислот Бренстеда,

55 таких як цеоліти, що використовуються в таких способах. Робочі характеристики цих каталізаторів можна значно покращити шляхом регулювання кількості ацетальдегіду і його сполук-попередників, що містяться в метилацетатній сировині для таких способів. Зокрема, відповідно до винаходу було встановлено, що підтримка кількості ацетальдегіду і його сполук-попередників в повній кількості, що дорівнює приблизно до 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду, особливо сприятливо для терміну служби каталізатора.

60

Конкретні сполуки-попередники ацетальдегіду, для яких встановлено, що вони є шкідливими, включають ацеталь, 1,1-диметоксіетан. Цей ацеталь в присутності твердих каталізаторів - кислот Бренстеда і метанолу є джерелом ацетальдегіду і навпаки внаслідок протікання рівноважної реакції:

5 ацетальдегід + 2 метанол \leftrightarrow 1,1-диметоксіетан + вода.

Відповідно, даний винахід стосується способу гідролізу метилацетатної сировини принаймні одним з наступних: вода і метанол в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда з одержанням оцтової кислоти, де в цьому способі робочі характеристики каталізатора покращуються шляхом використання як сировини для способу метилацетатної сировини, в якому повна кількість домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану підтримується такою, що дорівнює 100 мас. част./млн або менше при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

10 Способи одержання метилацетату включають такі, в яких реагент - диметиловий ефір карбонілюють газом, який містить монооксид вуглецю і одержують метилацетат. Такі способи описані, наприклад, в US 7465822, WO 2008/132438, WO 2008/132468 і WO 2008/132450. Відповідно до винаходу було встановлено, що в таких способах ацетальдегід і/або його сполуки-попередники можуть утворитися в результаті побічних реакцій.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу метилацетатну сировину для способу одержують з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру, газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.

20 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу метилацетатну сировину одержують з продуктів реакції карбонілювання диметилового ефіру, газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання, в якому газ, який містить монооксид вуглецю являє собою синтез-газ.

25 Таким чином, даний винахід також стосується способу дегідратації-гідролізу метилацетату і метанолу для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру, де цей спосіб об'єднують із способом карбонілювання для одержання метилацетату, де об'єднаний спосіб включає стадії:

30 а) карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання для одержання продукту реакції карбонілювання і вилучення з нього метилацетату;

б) попередньої обробки принаймні частини метилацетату, вилученого на стадії (а), для зменшення кількості таких, які містяться в ньому домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану;

35 в) перетворення метанолу і метилацетату за допомогою дегідратації-гідролізу в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру;

40 і в цьому способі дегідратації-гідролізу робочі характеристики каталізатора покращуються шляхом використання як метилацетатної сировини метилацетату, попередньо обробленого на стадії (б), в якому повна кількість домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану підтримується такою, що дорівнює 100 мас. част./млн або менше при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

45 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу повна кількість ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану в метилацетатній сировині підтримується такою, що дорівнює від 0 до 75 мас. част./млн або менше, наприклад, від 0 до 50 мас. част./млн, краще від 0 до 25 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу метилацетатна сировина додатково містить один або обидва метанол і воду. Краще, якщо метилацетатна сировина додатково містить метанол і воду.

50 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу метилацетатна сировина додатково містить один або більшу кількість наступних: оксиди вуглецю, водень і оцтова кислота.

Метилацетат можна гідролізувати принаймні одним з наступних: вода і метанол в присутності твердого каталізатора - кислоти Бренстеда для одержання оцтової кислоти.

55 Спосіб гідролізу можна провести у вигляді парофазного способу або у вигляді рідиннофазного способу, наприклад, у вигляді способу з нерухомим шаром або способу з суспендованою фазою.

Якщо бажано провести спосіб гідролізу у вигляді парофазного способу, то краще випарити рідку сировину, наприклад, в пристрої попереднього нагрівання до взаємодії з каталізатором - кислотою Бренстеда.

Спосіб гідролізу можна провести при температурі в діапазоні від 100°C до 350°C. Краще, якщо способи гідролізу, що проводяться у вигляді рідиннофазного способу, проводять при температурах в діапазоні від 140°C до 210 °C. Краще, якщо паровфазні способи проводять при температурах в діапазоні від 150°C до 350°C, наприклад, в діапазоні від 200°C до 280°C.

5 Спосіб гідролізу можна провести при атмосферному тиску або при тисках, що перевищують атмосферний.

Краще, якщо спосіб гідролізу проводять при годинній об'ємній швидкості газу-реагенту (ГОШГ), яка знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год.⁻¹.

10 Краще, якщо спосіб гідролізу проводять при годинній об'ємній швидкості рідини (ГОШР), яка знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год.⁻¹.

"Каталізатор - кислота Бренстеда" означає твердий кислотний каталізатор, який має здатність віддавати кислий протон для полегшення перебігу хімічної реакції.

У даному винаході принаймні одну тверду кислоту Бренстеда використовують для каталізу гідролізу або дегідратації, або їх обох.

15 У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу принаймні одним твердим каталізатором - кислотою Бренстеда є цеоліт.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу принаймні одним твердим каталізатором - кислотою Бренстеда є гетерополікислота.

20 Термін "гетерополікислота" при використанні в даному винаході і в даному описі включає вільні кислоти. Гетерополікислоти при використанні в даному винаході можна застосовувати у вигляді вільних кислот або у вигляді неповних солей. Зазвичай гетерополікислота або відповідні її солі містять від 2 до 18 зв'язаних з киснем багатовалентних атомів металів, які називаються периферійними атомами. Ці периферійні атоми симетричним чином оточують один або більшу кількість центральних атомів. Периферійними атомами зазвичай являється один або більша кількість наступних: молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал та інші метали. Центральними атомами зазвичай є кремній або фосфор, але вони можуть включати найрізноманітніші атоми груп I-VIII Періодичної системи елементів. Вони включають, наприклад, іони міді; двовалентні іони берилію, цинку, кобальту або нікелю; трьохвалентні іони бору, алюмінію, галію, заліза, церію, миш'яку, сурми, фосфору, вісмуту, хрому або родію; чотирьохвалентні іони кремнію, германію, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію та інші рідкоземельні іони; п'ятивалентні іони фосфору, миш'яку, ванадію, сурми; шестивалентні іони телуру; і семивалентні іони йоду. Такі гетерополікислоти також відомі, як "поліоксоаніони", "поліоксометалати" або "кластери оксидів металів". Структури деяких добре відомих аніонів названі первинними дослідниками в цій галузі і відомі, наприклад, як структури Кеггіна, Уелса-Даусона, Андерсона-Еванса-Перлова.

35 Гетерополікислоти зазвичай мають велику молекулярну масу, наприклад, яка знаходиться в діапазоні 700-8500, і включають димерні комплекси. Вони мають відносно високу розчинність в полярних розчинниках, таких як вода або інші кисневмісні розчинники, особливо якщо вони являють собою вільні кислоти, і в випадку різних солей їх розчинність можна регулювати шляхом підбору відповідних протиіонів. Конкретні приклади гетерополікислот, які можна з успіхом використати в даному винаході, включають вільні кислоти, такі як кремневольфрамові кислоти, фосфорновольфрамові кислоти і 12-вольфрамовофосфорну кислоту ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-молібденовофосфорну кислоту ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-вольфрамовокремнієву кислоту ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$); 12-молібденовокремнієву кислоту ($\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$), і амонієві солі гетерополікислот, такі як амонієві солі фосфорновольфрамової кислоти або кремнійвольфрамової кислоти.

40 Цеоліти придатні як каталізатори для гідролізу метилацетату з одержанням оцтової кислоти і також для дегідратації метанолу з одержанням диметилового ефіру. Деякі цеоліти є ефективними каталізаторами для обох цих реакцій. Таким чином, в присутності цих цеолітів, які мають подвійну ефективність і сировини, яка містить метилацетат і один або обидва метанол і воду, одержаний з неї неочищений продукт реакції включає спільно одержані оцтову кислоту і диметиловий ефір.

Гідроліз метилацетату з одержанням оцтової кислоти і дегідратацію метанолу з одержанням диметилового ефіру можна описати рівняннями (1) і (2) відповідно:

55 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ (1)

$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (2)

60 Цеоліти, застосовувані як каталізатори дегідратації і гідролізу, включають цеоліти, що мають каркасні структури типів FER (приклади яких являють собою фер'єрит і ZSM-35) і MFI (прикладом яких являють собою ZSM-5). Трилітерні коди, такі як 'FER' означають типи каркасної структури цеолітів, які використовуються в номенклатурі, запропонованій Міжнародною

цеолітною асоціацією. Інформація про коди структур і цеоліти приведена в інтернеті на сайті Міжнародної цеолітної асоціації www.iza-online.org.

У деяких або у всіх варіантах здійснення даного винаходу твердим каталізатором - кислотою Бренстеда є принаймні один цеоліт, який включає принаймні один канал, який містить 10-членне кільце. У цих варіантах здійснення цеоліт, що включає принаймні один канал, який містить 10-членне кільце, може мати тип структури, вибраний з групи, яка включає FER і MFI. Таким чином, краще, щоб цеоліт мав каркасну структуру типу FER і був вибраний з групи, яка включає фер'єрит і ZSM-35. Альтернативно і/або додатково, можна використати цеоліт, який має каркасну структуру типу MFI, таку як ZSM-5.

Цеоліти, застосовувані в реакціях гідролізу або дегідратації-гідролізу, можна використовувати в підданій іонному обміну формі. Піддані іонному обміну форми цеолітів можна одержати за такими методиками, як іонний обмін і просочування. Ці методики добре відомі в даній галузі техніки і зазвичай включають обмін катіонів водню або амонію в цеоліті на катіони металів. Наприклад, цеоліт може знаходитися в формі, підданій обміну з одним або більшою кількістю катіонів лужних металів, наприклад, з одним або більшою кількістю наступних: натрій, калій або цезій. Краще, якщо підданій обміну формою цеоліту є фер'єрит підданий обміну з цезієм, або ZSM-35.

Відношення кількості молей діоксиду кремнію до кількості молей оксиду алюмінію в цеолітах є об'ємним або загальним відношенням. Його можна визначити за допомогою однієї з цілого ряду методик хімічного аналізу. Такі методики включають рентгенівську флуоресценцію, атомну абсорбцію і ІЗП (індуктивно зв'язана плазма). Всі вони дають в основному однакові значення відношення кількості молей діоксиду кремнію до кількості молей оксиду алюмінію.

Об'ємне відношення кількості молей діоксиду кремнію до кількості молей оксиду алюмінію (в даному винаході також позначається, як "ОКА") в синтетичних цеолітах змінюється. Наприклад, ОКА для такого цеоліту, як фер'єрит, може знаходитися в діапазоні від такого, що дорівнює лише 5 до більше 90. Краще, якщо ОКА цеоліту, який використовується в даному винаході, може складати від 10: 1 до 90: 1, наприклад, від 20: 1 до 60: 1.

Краще, якщо цеоліт, який використовується в даному винаході, можна перетворити в композит з матеріалом зв'язуючого. Як повинні розуміти спеціалісти із загальною підготовкою в даній галузі техніки, матеріали зв'язуючого вибирають так, щоб цеолітний каталізатор був досить активним і стійким при умовах проведення реакції, які використовуються. Приклади придатних матеріалів зв'язуючого включають неорганічні оксиди, такі як діоксиди кремнію, оксиди алюмінію, алюмосилікати, силікати магнію, алюмосилікати магнію, діоксиди титану і діоксиди цирконію. Кращі матеріали зв'язуючого включають оксиди алюмінію, алюмосилікати і діоксиди кремнію, наприклад, оксид алюмінію типу беміту.

Відносні вмісти каталізатора і матеріалу зв'язуючого можуть значно змінюватися, але краще, якщо матеріал зв'язуючого може міститися в композиті в кількості, що знаходиться в діапазоні від 10 % до 90 мас. % в перерахунку на композит, краще в діапазоні від 10 % до 65 мас. % в перерахунку на композит.

Зазвичай, цеоліти синтезують у вигляді порошків і їх можна сформувати в частинки без використання зв'язуючого. Типові частинки цеолітного каталізатора включають екструдати, перетини яких є круговими або включають аркоподібні пелюстки, що виходять з центральної ділянки частинок каталізатора.

У даному винаході можна використовувати більше, ніж один каталізатор - кислоту Бренстеда. Якщо бажано використовувати два або більшу кількість різних каталізаторів, такі каталізатори можна використовувати в формі шарів каталізаторів, які чергуються або у вигляді одного або більшої кількості ретельно змішаних шарів каталізаторів.

В реакції дегідратації вода утворюється *in situ* і її можна використовувати в реакції гідролізу. Однак краще, якщо в спосіб додатково вводять воду. Краще, якщо воду можна вводити в кількості, що дорівнює від 0,1 до 50 мол. % в перерахунку на повну загрузку метилацетату, метанолу і води, яка вводиться в спосіб.

Як зазначено вище, придатну метилацетатну сировину для винаходу можна одержати із способів одержання метилацетату шляхом карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.

На додаток до метилацетату, компоненти, які можуть міститися в продукті реакції карбонілювання, включають один або більшу кількість наступних: диметиловий ефір, що не прореагував, монооксид вуглецю, вода, оцтова кислота, метанол і невеликі кількості ацетальдегіду і/або 1,1-диметоксітану. Якщо діоксид вуглецю і водень присутні в реакції карбонілювання, наприклад, як компоненти газу, що містить монооксид вуглецю, то продукт реакції карбонілювання також може містити невеликі кількості діоксиду вуглецю і водню.

Метилацетат можна вилучити з таких продуктів реакції карбонілювання за допомогою звичайних методик розділення газу і рідини з одержанням потоку рідкого метилацетату і цей потік крім метилацетату може містити один або більшу кількість наступних: диметиловий ефір, вода, оцтова кислота, метанол, оксиди вуглецю, водень і невеликі кількості ацетальдегіду і / або 1,1-диметоксіетану.

Зазвичай метилацетат, одержаний за допомогою таких реакцій карбонілювання, може містити від 50 до 99 мол. % метилацетату, від >0 до 45 мол. % диметилового ефіру і повна кількість ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, дорівнює більше 100 мас. част./млн або більше 500 мас. част./млн, або більше 1000 мас. част./млн, або від більше 2000 мас. част./млн до 1 мас. % при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду. Також можуть міститися невеликі кількості однієї або більшої кількості наступних: оцтова кислота, вода, оксиди вуглецю і водень.

Як має розуміти спеціаліст в даній галузі техніки, кількість домішок, таких як ацетальдегід і 1,1-диметоксіетан, в потоці метилацетату можна визначити за допомогою звичайних методик аналізу складу, таких як газова хроматографія, і зазвичай його можна визначити в залежності від конкретного газового хроматографа, який використовується, до вмістів, що становлять приблизно 2 част./млн або менше.

Реакцію карбонілювання проводять з використанням будь-якого придатного газу, що містить монооксид вуглецю. Краще, якщо газ, який містить монооксид вуглецю може являти собою чистий монооксид вуглецю або може являти собою суміш монооксиду вуглецю і водню, краще синтез-газ. Газ або синтез-газ, який містить монооксид вуглецю може додатково містити діоксид вуглецю.

Парціальний тиск монооксиду вуглецю, який використовується в реакції карбонілювання, має бути достатнім, щоб забезпечити утворення метилацетату. Придатні парціальні тиски монооксиду вуглецю включають такі, що знаходяться в діапазоні від 0,1 до 100 бар надлишкового тиску (від 10 кПа до 10000 кПа).

Якщо він використовується в реакції карбонілювання, то придатні парціальні тиски водню включають такі, що знаходяться в діапазоні від 1 бар надлишкового тиску до 100 бар надлишкового тиску (від 100 кПа до 10000 кПа).

Диметиловий ефір можна використовувати при концентрації, яка знаходиться в діапазоні від 1 мол. % до 20 мол. % в перерахунку на повний вміст всіх потоків сировини, що вводяться в реакцію карбонілювання.

Відповідне відношення кількості молей монооксиду вуглецю до кількості молей диметилового ефіру знаходиться в діапазоні від 1: 1 до 99: 1.

Карбонілювання диметилового ефіру можна провести в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання. Придатні цеолітні каталізатори карбонілювання включають алюмосилікатні цеоліти, які включають принаймні один канал, який утворений 8-членним кільцем. Отвори в системі каналів цеоліту, утворені 8-членним кільцем, повинні бути такого розміру, щоб молекули реагенту - диметилового ефіру і монооксиду вуглецю могли вільно дифундувати в каркас цеоліту і з нього. Краще, якщо отвір в 8-членному кільцевому каналі цеоліту мав розміри, які становлять принаймні 2,5×3,6 ангстремів. Не обмежуючі приклади придатних цеолітів включають такі, що мають каркас типів MOR (наприклад, морденіт), FER (наприклад, фер'єрит), OFF (наприклад, офретит) і GME (наприклад, гмелініт).

В таких процедурах карбонілювання присутність значних кількостей води схильна пригнічувати утворення метилацетату і тому краще, якщо карбонілювання проводять в безводному середовищі. Його можна забезпечити шляхом сушки диметилового ефіру, монооксиду вуглецю або іншої сировини до введення в спосіб.

Процедуру карбонілювання можна провести у вигляді парофазного способу.

Краще, якщо реакцію карбонілювання проводять при температурі, яка дорівнює приблизно від 100°C до 350°C, і при повному тиску, що дорівнює приблизно від 10 до 100 бар надлишкового тиску (від 1000 кПа до 10000 кПа).

Вміст ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, що знаходяться в потоках, які містять метилацетат, призначених для використання як сировини в способах, запропонованих в даному винаході, можна зменшити для контролювання або регулювання кількості цих домішок до такої, що дорівнює менше 100 част./млн мас./мас. за допомогою попередньої обробки метилацетатної сировини. Такі попередні обробки включають, наприклад, одну або більшу кількість методик дистиляції, таких як методика фракційної дистиляції в дистиляційній колоні. Таким чином, краще, якщо метилацетатну сировину, призначену для застосування в способах, запропонованих в даному винаході, попередньо обробляють, наприклад, за допомогою методики фракційної дистиляції для зменшення кількості домішок до такої, що дорівнює менше 100 мас. част./млн або приблизно до того при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

Краще, якщо метилацетатну сировину попередньо обробляють для зменшення кількості домішок до такої, що дорівнює менше приблизно 50 мас. част./млн.

Краще, якщо дистиляцію суміші метилацетату, диметилового ефіру і ацетальдегіду/1,1-диметоксіетану можна провести за допомогою стадій:

- 5 (i) заправки суміші в дистиляційну колону;
- (ii) дистиляції суміші з одержанням головного потоку, збідненого ацетальдегідом і сполуками-попередниками в порівнянні з завантажуваною сумішшю, основного потоку, збідненого ацетальдегідом і сполуками-попередниками в порівнянні з завантажуваною сумішшю, і бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом в порівнянні з завантажуваною сумішшю;

10 (iii) відбору з колони бічного потоку, збагаченого ацетальдегідом і сполуками-попередниками, в положенні вище положення заправки суміші, завантажуваної в колону.

Ацетальдегід і 1,1-диметоксіетан видаляють у вигляді летких компонентів як бічний потік вище положення заправки суміші, завантажуваної в колону, диметиловий ефір видаляють у вигляді легкого компоненту з верху колони і метилацетат видаляють у вигляді важкого компоненту з низу колони.

Краще, якщо дистиляційна колона працює при підвищеному тиску, такому як тиск, що дорівнює приблизно від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і температурі верху, яка дорівнює від 45 до 90°C або більш низькій, наприклад, при температурі верху, яка дорівнює від 40 до 90°C.

Суміш, завантажувану в колону, можна завантажувати у вигляді пари або у вигляді рідини. Зазвичай головний потік, збіднений ацетальдегідом і який містить в основному диметиловий ефір, відбирають у вигляді пари. Головний потік зазвичай містить не менше 60 мол. % диметилового ефіру, наприклад, від 60 до 95 мол. % або більше диметилового ефіру. Пару, що відводиться з верху колони, зазвичай конденсують і порцію конденсованої рідини повертають в колону у вигляді флегми.

Колона може працювати з поверненням рідкої флегми в верх колони при відношенні кількості флегми до кількості дистиляту, що залежить від таких факторів, як необхідний склад потоку, який відводиться з верху колони. При робочих тисках, що дорівнюють від 10 до 30 бар надлишкового тиску (від 1000 до 3000 кПа), і при температурах пари, що відводиться з верху колони, що дорівнюють від 45 до 90°C або від 40 до 90°C, придатне флегмове число знаходиться в діапазоні від 1 до 4, наприклад, від 1,5 до 2,5. Придатне відношення кількості пари до кількості сировини може дорівнювати в діапазоні від 2 до 8.

Краще, якщо дистиляційна колона має принаймні 5, наприклад, принаймні 15 теоретичних ступенів, наприклад, від 20 до 60 теоретичних ступенів. Оскільки дистиляційні колони можуть мати різні ефективності, 15 теоретичних ступенів можуть бути еквівалентні принаймні 25 реальним ступеням, які мають ефективність, що становить приблизно 0,7, або принаймні 30 реальним ступеням, які мають ефективність, що становить приблизно 0,5.

Бічний потік, збагачений домішками ацетальдегід/1,1-диметоксіетан, відбирають з колони в положенні вище положення заправки суміші, завантажуваної в колону. Вилучення таких домішок, що містяться в бічному потоці, можна покращити шляхом забезпечення достатньої очищаючої здатності в дистиляційній колоні нижче положення заправки суміші, завантажуваної в колону. Таким чином, краще, якщо дистиляційна колона має принаймні 3 теоретичні ступені, наприклад, від 3 до 10 теоретичних ступенів нижче положення заправки завантажуваної суміші.

Для оптимізації вилучення ацетальдегіду, що міститься в бічному потоці, краще, якщо бічний потік відбирають з колони в положенні максимальної концентрації ацетальдегіду в колоні. Як має розуміти спеціаліст в даній галузі техніки, положення в колоні, в якому концентрація ацетальдегіду буде найбільшою, залежить від конкретних робочих умов, які використовуються і, зокрема, від конкретних тиску, температури і флегмового числа, які використовуються. Концентрації компонентів в колоні можна легко визначити, наприклад, шляхом аналізу складу одержуваних за допомогою дистиляції сумішей на різних ступенях вздовж колони, наприклад, за допомогою методик аналізу за допомогою газової хроматографії.

Однак зазвичай для колони, що має 40 ступенів, положення заправки суміші, завантажуваної в колону, може знаходитися на ступенях від 10 до 25 при відліку від верху колони і бічний потік відбирають на ступенях від 4 до 15 при відліку від верху, за умови, що бічний потік відбирають на ступені вище ступені заправки в колону.

Краще, якщо бічний потік відбирають з колони у вигляді рідини. На додаток до ацетальдегіду, бічний потік може додатково містити деякі кількості одного або обох диметилового ефіру і метилацетату.

Основний потік, збіднений ацетальдегідом/1,1-діметоксіетаном в порівнянні з завантажуваною сумішшю, містить метилацетат і зазвичай містить велику частину метилацетату, що міститься в суміші, завантажуваної в колону.

Такі методи дистиляції є ефективними і дають вміст ацетальдегіду в основному потоці, який дорівнює 100 мас. част./млн або менше, або 50 мас. част./млн або менше, де завантажувана суміш має повний вміст ацетальдегіду, який дорівнює більше 100 мас. част./млн або більше, або більше 200 мас. част./млн, або більше 500 мас. част./млн, або більше 1000 мас. част./млн, або від більше 2000 мас. част./млн до 1 мас. % при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу повна кількість ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану в метилацетатній сировині, що подається на дегідратацію-гідроліз, підтримується такою, що дорівнює від 0 до 100 мас. част./млн, при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду за допомогою попередньої обробки метилацетату, вилученого зі стадії карбонілювання (а) за допомогою методики фракційної дистиляції.

Для завантажуваної суміші, що містить від > 0 до 80 мол. % метилацетату, наприклад, від 50 до 80 мол. %, повна кількість, що дорівнює більше 100 част./млн, або більше 500 мас. част./млн, або більше 1000 част./млн, або від більше 2000 част./млн до 1 мас. % ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, і від > 0 до 50 мол. % диметилового ефіру, наприклад, від 10 до 30 мол. %, попередня обробка за допомогою дистиляції є ефективною і дає метилацетат, що має повний вміст домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, що дорівнює від 0 до 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

Метилацетат, який містить повну кількість ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, що дорівнює від 0 до 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду, можна безпосередньо подавати як сировину в спосіб гідролізу метилацетату в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда з одержанням оцтової кислоти без необхідності очистки.

Метилацетат, який містить повну кількість ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, що дорівнює від 0 до 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду, можна безпосередньо подавати як сировину в спосіб перетворення метилацетату і метанолу за допомогою дегідратації-гідролізу в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру без необхідності очистки.

Для реакції дегідратації-гідролізу необхідне джерело метанолу. Метанол можна вводити в спосіб у вигляді об'єднаної заправки з метилацетатом або у вигляді однієї або більшої кількості окремих заливок. Якщо метанол вводять у вигляді окремої заправки, краще, якщо він міститься в основному метанол, але він також може містити один або обидва диметиловий ефір і воду.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести з використанням будь-якого бажаного відношення кількості метанолу до кількості молей метилацетату, але краще, якщо молярне відношення метанол: метилацетат знаходиться в діапазоні від 1:0,1 до 1:20.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести у вигляді парофазного способу або у вигляді рідиннофазного способу, наприклад, у вигляді способу з нерухомим шаром або способу з суспендованою фазою.

Якщо бажано провести реакцію дегідратації-гідролізу у вигляді парофазного способу, то краще випарити рідку сировину, наприклад, в пристрої попереднього нагрівання до взаємодії з каталізатором - кислотою Бренстеда.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести при температурі, яка дорівнює від 100°C до 350°C . Краще, якщо рідиннофазні способи проводять при температурах в діапазоні від 140°C до 210°C . Краще, якщо парофазні способи проводять при температурах в діапазоні від 150°C до 350°C , наприклад, в діапазоні від 200°C до 280°C або в діапазоні від 180 до 280°C .

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести при атмосферному тиску або при тисках, що перевищують атмосферний. Для рідиннофазних способів бажано проводити спосіб при повному тиску реакції, який достатній для того, щоб утворений диметиловий ефір залишався в розчині. Придатні робочі тиски дорівнюють від 40 до 100 бар надлишкового тиску (від 4000 до 10000 кПа). Для парофазних способів, придатні робочі тиски знаходяться в діапазоні від атмосферного до такого, що дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, що дорівнює 3000 кПа).

Краще, якщо реакцію дегідратації-гідролізу проводять при годинній об'ємній швидкості газу-реагенту (ГОШГ), яка знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год.⁻¹.

Краще, якщо реакцію дегідратації-гідролізу проводять при годинній об'ємній швидкості рідини (ГОШР), яка знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год.⁻¹.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу дегідратацію-гідроліз проводять у вигляді парової фази способу при температурі, яка дорівнює від 150 до 350°C, наприклад, яка дорівнює від 180 до 280°C, і при тиску від атмосферного до такого, що дорівнює 30 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, що дорівнює 3000 кПа), наприклад, від 5 до 20 бар надлишкового тиску (від 500 кПа до 2000 кПа). Краще, якщо в таких випадках ГОШГ знаходиться в діапазоні від 500 до 40000 год.⁻¹.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу дегідратацію-гідроліз проводять у вигляді рідиннофазного способу при температурі, яка дорівнює від 140 до 210°C, і при тиску, що дорівнює 40 бар надлишкового тиску (4000 кПа) або більш високому, наприклад, від 40 до 100 бар надлишкового тиску (від 4000 кПа до 10000 кПа). Краще, якщо в таких випадках ГОШР знаходиться в діапазоні від 0,2 до 20 год.⁻¹.

Реакцію дегідратації-гідролізу можна провести з використанням будь-якої підходящої технології і апаратури, наприклад, за допомогою реакційної дистиляції. Методики і апарати реакційної дистиляції добре відомі. Зазвичай сировину, наприклад, сировину, що містить метилацетат, метанол і необов'язково воду, можна подавати в звичайну реакційну дистиляційну колону, яка працює, наприклад, при тиску в діапазоні від атмосферного до такого, що дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від атмосферного до такого, що дорівнює 2000 кПа), і при температурі реакції, яка знаходиться в діапазоні від 100°C до 350°C, для одержання неочищеного продукту реакції, що представляє собою суміш оцтової кислоти і диметилового ефіру, і ця суміш за своєю природою розділяється в реакційній дистиляційній колоні для вилучення потоку продукту, збагаченого диметилним ефіром, який зазвичай видалається з колони у вигляді потоку, який відводиться з верху колони, і потоку продукту, збагаченого оцтовою кислотою, який зазвичай видаляють як основний потік з колони.

Альтернативно, дегідратацію-гідроліз можна провести в реакторі з нерухомим шаром або в суспензійному реакторі.

Реакція дегідратації-гідролізу дає неочищений продукт реакції, який містить диметилний ефір і оцтову кислоту. Неочищений продукт реакції може додатково містити один або більшу кількість наступних: метилацетат, метанол, вода і ацетальдегід.

Залежно від тиску диметилний ефір має температуру кипіння, яка дорівнює -24°C, і оцтова кислота має температуру кипіння, яка дорівнює 118°C. Внаслідок відмінності їх температур кипіння оцтову кислоту і диметилний ефір можна вилучити з неочищеного продукту реакції дегідратації-гідролізу за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції в одній або більшій кількості звичайних дистиляційних колон. Придатні дистиляційні колони включають тарілчасті або насадочні колони. Температури і тиски, які використовуються в колонах, можуть змінюватися. Краще, якщо дистиляційна колона може працювати при тиску, наприклад, від атмосферного до такого, що дорівнює 20 бар надлишкового тиску (від 0 до 2000 кПа). Зазвичай потік, збагачений диметилним ефіром, вилучають з дистиляційної колони у вигляді потоку, що відводиться з верху колони і потік, збагачений оцтовою кислотою, вилучають як основний потік з колони.

Один або обидва вилучені збагачений диметилним ефіром і збагачений оцтовою кислотою потоки можуть містити один або більшу кількість наступних: метанол, метилацетат і вода. Ці компоненти можна видалити з одного або обох збагаченого диметилним ефіром і збагаченого оцтовою кислотою потоків за допомогою звичайних методик очистки, наприклад, за допомогою дистиляції в одній або більшій кількості дистиляційних колон, і повторно використовувати як рециклові потоки для способів, що застосовуються в даному винаході, таких як одна або обидві реакції карбонілювання і реакції дегідратації-гідролізу.

В одному або більших кількостях варіантів здійснення даного винаходу неочищений продукт реакції дегідратації-гідролізу обробляють, краще за методикою дистиляції, для вилучення збагаченого оцтовою кислотою потоку і збагаченого диметилним ефіром потоку, що містить диметилний ефір і ацетальдегід. У таких випадках принаймні частину збагаченого диметилним ефіром потоку можна піддати дистиляції, наприклад, за допомогою фракційної дистиляції, разом з метилацетатом, який містить домішки ацетальдегід/1,1-диметоксигетан, призначеним для застосування як сировину в способах, запропонованих в даному винаході, для видалення з нього таких домішок.

Оцтову кислоту можна продати або можна використовувати як сировину в різних хімічних технологіях, таких як одержання вінілацетату або етилацетату.

Диметилний ефір можна продати або використати як паливо або як сировину для карбонілювання, або в інших хімічних технологіях.

Реакції гідролізу і дегідратації-гідролізу можна провести у вигляді безперервного способу або у вигляді періодичного способу, краще провести у вигляді безперервного способу.

Нижче даний винахід ілюструється за допомогою наступних необмежуючих прикладів.

Приклад 1

Цей приклад ілюструє вплив домішок ацетальдегіду в сировині на каталітичні властивості цеолітних каталізаторів, які використовуються для одержання оцтової кислоти.

Експерименти проводили в реакторній системі, придатній для проведення газозфазних реакцій на твердих каталізаторах - кислотах Бренстеда. Система включала 64 окремих реактора з прямими трубками, що мають внутрішній діаметр, що дорівнює приблизно 2 мм, здатних вміщати від 0,01 до 0,1 г твердого матеріалу каталізатора, подрібненого і просіяного з одержанням фракції розміром від 100 до 200 мкм.

Каталізатори, що використовувалися в реакції, представляли собою екструдати оксиду алюмінію - цеолітів H-ZSM-5 і H-фер'єриту. Перед використанням кожен із каталізаторів подрібнювали і просіювали з одержанням частинок з розміром, що знаходиться в діапазоні 100-200 мкм.

10 мг каталізатора поміщали в реактор і нагрівали протягом 1 год. в потоці інертного газу (суміш N_2/He) до температури, яка дорівнює $180^{\circ}C$, потім потік газу в реактор замінювали газоподібним потоком сировини, який містить 20 мол. % метанолу і метилацетату в молярному відношенні, що становить 1:1, і 80 мол. % інертного газу. Кількості 1,1-диметоксітану, що знаходяться в діапазоні від 115 мас. част./млн до 2100 мас. част./млн, додавали до сировини, так щоб забезпечити повні концентрації ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану, наведені нижче в таблицях 1 і 2, при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду. Проведення реакції починали при наявності в сировині 56 част./млн 1,1- диметоксітану при температурі, яка дорівнює $180^{\circ}C$, і при повному тиску, що дорівнює 10 бар надлишкового тиску. Через 96 год. кількість 1,1-диметоксітану збільшувалася до 703 мас. част./млн і реакцію продовжували проводити протягом ще 96 годин при температурі, яка дорівнює $180^{\circ}C$, і при повному тиску, що дорівнює 10 бар надлишкового тиску.

Потік продукту з реактора періодично аналізували за допомогою газової хроматографії і отримували дані про вміст компонентів сировини і продуктів. Результати експериментів наведені нижче в таблицях 1 і 2. У таблицях "ВЕВ" означає вихід продукту за один прохід в одиницю часу при одержанні диметилового ефіру і оцтової кислоти.

Таблиця 1

Каталізатор	Період часу (годин проведення)	Кількість мас-еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн)	Швидкість зниження ВЕВ диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження ВЕВ оцтової кислоти в день (г/кг/год./день)	Оцінений термін служби каталізатора до нульової продуктивності (дні)
H-ZSM-5	140-190	56	8	29	499
H-ZSM-5	140-190	703	2072	360	2
H-FER	140-190	56	13	7	312
H-FER	140-190	703	61	31	65

Таблиця 2

Каталізатор	Період часу (годин проведення)	Кількість мас-еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн)	Швидкість зниження ВЕВ диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження ВЕВ оцтової кислоти в день (г/кг/год./день)	Оцінений термін служби каталізатора до нульової продуктивності (дні)
H-ZSM-5	140-225	56	12	28	291
H-ZSM-5	225-250	1034	2751	478	1
H-FER	140-225	56	4	8	806
H-FER	225-300	1034	77	29	45

Результати, наведені в таблицях 1 і 2, ясно показують, що присутність понад 100 мас. част. / млн ацетальдегіду шкідливо впливає на активність і термін служби цеолітних каталізаторів.

Приклад 2

Каталізатор з гетерополікислоти на підкладці одержували мокрим просоченням розчином 215 г кремневольфрамової кислоти (КВК) в 488 г води підкладки з діоксиду кремнію (200 г) і

витримували протягом 1 год. і потім давали стікати протягом 1 год. Потім вологий катализатор сушили в сушильній шафі протягом 18 год. при 130°C. Висушений катализатор подрібнювали і просіювали з одержанням частинок з розміром, що знаходиться в діапазоні 100-200 мкм.

З використанням апарату, описаного в прикладі 1, 10 мг подрібненого і просіяного катализатора поміщали в реактор і поступово нагрівали при температурі, яка дорівнює 180°C, протягом приблизно 250 год. в потоці інертного газу (суміш N₂/He). Потік інертного газу замінювали газоподібним потоком сировини для реакції, який містить 20 мол. % метанолу і метилацетату в молярному відношенні, що становить 1: 1, і 80 мол. % інертного газу і при повній ГОШГ, яка дорівнює 40000 год.⁻¹. Сировина також містила 1,1-диметоксіетан в кількостях, що дорівнюють 120 мас. част./млн и 260 мас. част./млн, так що забезпечувалися повні концентрації ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, наведені нижче в таблиці 3, при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.

Проведення реакції починали при наявності 59 мас. част./млн 1,1-диметоксіетану, що міститься в сировині і реакцію проводили протягом 45 год. при температурі, яка дорівнює 180°C, і при повному тиску, що дорівнює 10 бар надлишкового тиску. Через 45 год. кількість 1,1-диметоксіетану збільшувалася до 127 мас. част./млн і реакцію продовжували проводити протягом ще 67 год. при температурі, яка дорівнює 180°C, і при повному тиску, що дорівнює 10 бар надлишкового тиску.

Потік продукту періодично аналізували за допомогою газової хроматографії і одержували дані про вміст компонентів загрузки і продуктів. Результати експериментів наведені нижче в таблиці 3. У таблиці 3 "БЕВ" означає вихід продукту за один прохід в одиницю часу при одержанні диметилового ефіру і оцтової кислоти.

Таблиця 3

Катализатор	Період часу (годин проведення)	Кількість мас-еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн)	Швидкість зниження БЕВ диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження БЕВ оцтової кислоти в день (г/кг/год./день)
КВК на діоксиді кремнію	258-303	59	109	11
	303-370	127	261	26

Приклад 3

Експеримент в цьому прикладі 3 проводили з використанням реакторної системи, придатної для проведення газозфазних реакцій на твердих катализаторах - кислотах Бренстеда. Реакторна система включала виготовлений зі сплаву Хастеллой реактор з трубками, що мають внутрішній діаметр, що дорівнює 15 мм, центральний вимірювальний канал для термопари, що має зовнішній діаметр, що дорівнює 3 мм, розташований по всій довжині реактора, і який містить 7,17 г частинок фер'єритного цеолітного катализатора (довжиною 10 мм і діаметром 3,2 мм). Цеолітний катализатор містив 3,1 мас. % Cs. Пустоти між частинками катализатора були заповнені невеликими частинками інертного карбиду кремнію. У реакторі використовували електричний нагрів і температура могла доходити до 340°C. Регулювання тиску в реакторі проводили за допомогою клапана регулювання тиску, який можна було використовувати для регулювання тиску аж до повного тиску, що дорівнює 40 бар надлишкового тиску.

Реакцію проводили шляхом взаємодії цезієвого фер'єритного катализатора з газоподібною сировиною, який містить приблизно 70 мол. % метилацетату, 10 мол. % метанолу, 20 мол. % води і 1,1-диметоксіетан. 1,1-Диметоксіетан додавали в кількостях, що дорівнюють 146 мас. част./млн и 1010 мас. част./млн, так щоб забезпечити повні концентрації ацетальдегіду і 1,1-диметоксіетану, наведені нижче в таблиці 4.

Протягом експерименту використовували і підтримували наступні умови проведення реакції: температура, яка дорівнює 204°C, парціальний тиск реагенту, який дорівнює 9,0 бар абс., при використанні газоподібною суміші, що містить 30-35 % реагентів і 60-65 % інертного газу (суміш N₂/He) і годинна об'ємна швидкість газу-реагенту (ГОШГ) дорівнює 1500 год.⁻¹.

Потік продукту підтримували в паровій фазі і періодично аналізували для визначення вмісту компонентів сировини і продуктів за допомогою газової хроматографії. Результати наведені нижче в таблиці 4. "БЕВ" означає вихід продукту за один прохід в одиницю часу при одержанні диметилового ефіру і оцтової кислоти.

Таблиця 4

Період часу (годин проведення)	Кількість мас- еквівалентів ацетальдегіду (мас. част./млн)	Швидкість зниження ВЕВ диметилового ефіру в день (г/кг/год./день)	Швидкість зниження ВЕВ оцтової кислоти в день (г/кг/год./день)	Оцінений термін служби каталізатора до нульової продуктивності (дні)
0-192	494	1,9	3,7	134
192-767	71	0,2	0,2	1333

Результати, наведені в таблиці 4, ясно показують, що використання менше 100 мас. част. / млн ацетальдегід приводить до значного покращення активності і терміну служби цеолітного каталізатора.

Приклад 4

Цей приклад ілюструє спосіб видалення домішок ацетальдегіду з потоку метилацетатної сировини шляхом обробки потоку за допомогою дистиляції. Потік метилацетату, який містить в основному метилацетат разом з диметиловим ефіром і який містить таку кількість ацетальдегіду, щоб його можна було вилучити зі способу карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання, піддають фракційній дистиляції з метанолом в дистиляційній колоні, яка має 30 теоретичних ступенів і обладнаній ребойлером. Положення загрузки метилацетатної сировини в дистиляційну колону знаходиться на ступені 15 (якщо рахувати від верху колони). Колона працює при тиску, що дорівнює 11,7 бар надлишкового тиску, температури верху, яка дорівнює 45°C, і температурі низу, яка дорівнює 148°C. З колони видаляють головний потік, який містить в основному диметиловий ефір, основний потік, який містить в основному метилацетат з меншими кількостями води і ацетальдегіду, і бічний потік, який видаляють на ступені 6 колони, що містить більшу частину ацетальдегіду, що спочатку міститься в потоці метилацетатної сировини. Потік, який скидається, відбирають з колони, конденсують і його частину повертають в колону при флегмовому числі, що дорівнює 2,1, і відношенні кількості пари до кількості сировини, що дорівнює 0,70. Для цієї процедури проводили моделювання з використанням програмного забезпечення ASPEN version 7.3. Швидкості потоків для різних потоків (в кмоль / год.) наведені нижче в таблиці 5. У таблиці 5 використані наступні аббревіатури:

MeOAc - метилацетат

DME - диметиловий ефір

AcOH - оцтова кислота

MeOH - метанол

AcH - ацетальдегід

CO_x - оксиди вуглецю (монооксид вуглецю і діоксид вуглецю)

H₂ - водень.

Як можна бачити з результатів, наведених в таблиці 5, використання методики дистиляції дозволяє сконцентрувати ацетальдегід в колоні і більшу частину видалити у вигляді компоненту бічного потоку. Оброблений таким чином метилацетат можна безпосередньо використовувати як сировину в способах, в яких проводиться каталіз твердим каталізатором - кислотою Бренстеда, в яких як реагент використовується метилацетат, таких як способи гідролізу метилацетату в присутності твердих каталізаторів - кислот Бренстеда з одержанням оцтової кислоти і способи спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру за допомогою дегідратації-гідролізу метилацетату і метанолу в присутності твердих каталізаторів - кислот Бренстеда.

Таблиця 5

Потік (кмоль/год.)	Потік сировини	Потік, який скидається	Головний потік	Основний потік	Бічний потік
MeOAc	8092	0,001	0,04	8080,6	11,4
DME	3917	322,3	3438,6	56,9	82,5
Вода	2208	0	0,5	2204,2	3,2
AcOH	108	0	0	108	0
MeOH	927	0	0,2	926,2	0,6
AcH	5	0,035	1,3	1,6	2,1

Таблиця 5

Потік (кмоль/год.)	Потік сировини	Потік, який скидається	Головний потік	Основний потік	Бічний потік
CO _x	199	72,4	126,5	0	0,3
H ₂	11	10,2	0,8	0	0

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб перетворення метилацетатної сировини та принаймні одного з наступних: вода і метанол, в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда, що являє собою цеоліт або гетерополікислоту, з одержанням оцтової кислоти, де в зазначеному способі робочі характеристики каталізатора або каталізаторів покращуються, причому загальна кількість домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану в метилацетатній сировині підтримують такою, що дорівнює 100 мас. част./млн або менше при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду, та де метилацетатна сировина містить метилацетат, одержаний за допомогою способу карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання.
2. Спосіб за п. 1, який включає стадії:
 - а) карбонілювання диметилового ефіру газом, який містить монооксид вуглецю, в присутності цеолітного каталізатора карбонілювання для одержання продукту реакції карбонілювання і вилучення з нього метилацетату;
 - б) попередньої обробки принаймні частини метилацетату, вилученого на стадії (а), для зменшення кількості домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану, які містяться в ньому;
 - с) перетворення метанолу і метилацетатної сировини, що містить метилацетат, попередньо оброблений на стадії б), в присутності принаймні одного каталізатора - кислоти Бренстеда, для спільного одержання оцтової кислоти і диметилового ефіру;
3. Спосіб за п. 1, в якому метилацетатна сировина містить від 50 до 99 мол. % метилацетату, від >0 до 45 мол. % диметилового ефіру і повна кількість домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану дорівнює від більше 100 мас. част./млн до 1 мас. % при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду, і є попередньо обробленою для зменшення загальної кількості домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану до менше ніж 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.
4. Спосіб за п. 1, в якому метилацетатну сировину попередньо обробляють для зменшення кількості домішок до менше ніж 100 мас. част./млн при перерахунку на мас-еквіваленти ацетальдегіду.
5. Спосіб за п. 3 або 4, в якому метилацетатну сировину попередньо обробляють за допомогою методики фракційної дистиляції.
6. Спосіб за п. 4, в якому метилацетат, який містить від >0 до 80 мол. % метилацетату, повну кількість, що дорівнює від більше 100 мас. част./млн до 1 мас. % домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану і від >0 до 50 мол. % диметилового ефіру, попередньо обробляють і одержують метилацетатну сировину, яка має повний вміст домішок ацетальдегіду і 1,1-диметоксітану, що дорівнює від 0 до 100 мас. част./млн.
7. Спосіб за п. 6, в якому метилацетат, який підлягає попередній обробці, додатково містить одну або більшу кількість наступних: оцтова кислота, вода, оксиди вуглецю і водень.
8. Спосіб за п. 1, в якому каталізатор - кислота Бренстеда, являє собою цеоліт.
9. Спосіб за п. 8, в якому каталізатор - кислота Бренстеда, що являє собою цеоліт, включає цеоліт, що має принаймні один канал, який містить 10-членне кільце.
10. Спосіб за п. 8, в якому каталізатор - кислота Бренстеда, що являє собою цеоліт, включає цеоліт, що має каркасну структуру, вибрану з групи яка включає FER і MFI.
11. Спосіб за п. 10, в якому каталізатор - кислота Бренстеда, що являє собою цеоліт, включає цеоліт, що має каркасну структуру типу FER і вибраний з одного або обох фер'єриту і ZSM-35.
12. Спосіб п. 8, в якому каталізатор - кислота Бренстеда, що являє собою цеоліт, включає цеоліт, що знаходиться у формі, підданий обміну з одним або більшою кількістю катіонів лужних металів.
13. Спосіб за п. 1, в якому каталізатором - кислотою Бренстеда, є гетерополікислота.
14. Спосіб за п. 1, в якому метилацетатна сировина додатково містить один або обидва: метанол і воду.
15. Спосіб за п. 14, в якому метилацетатна сировина додатково містить один або більшу кількість наступних: оксиди вуглецю, водень і оцтова кислота.

16. Спосіб за п. 2, де перетворення проводять у вигляді парофазного способу.
17. Спосіб за п. 1, де спосіб проводять при температурі, яка дорівнює від 100 до 350 °С.
18. Спосіб за п. 17, де спосіб проводять при температурі, яка дорівнює від 180 до 280 °С.
19. Спосіб за п. 1, в якому цеолітний каталізатор карбонілювання включає цеоліт, який включає
5 принаймні один канал, утворений 8-членним кільцем.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

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