

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091896** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2021.02.03

(22) Дата подачи заявки
2019.03.28

(51) Int. Cl. *C07C 69/82* (2006.01)
C07D 307/68 (2006.01)
C07C 67/347 (2006.01)
C07C 401/00 (2006.01)
C07C 27/00 (2006.01)
C07D 201/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛКИЛТЕРЕФТАЛАТА**

(31) **18168062.0**

(32) **2018.04.18**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2019/057916**

(87) **WO 2019/201569 2019.10.24**

(71) Заявитель:
ЮНИЛЕВЕР Н.В. (NL)

(72) Изобретатель:

**Бриден Саймон Уильям, Кларк
Джеймс Хэнли, Фармер Томас
Джеймс, Маккуорри Дункан
Джеймс, Макэлрой Кон Роберт (GB),
Огунджоби Джозеф Колавоул (NG),
Тортвейт Дэвид Уильям (GB)**

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Способ получения диалкилтерефалата, включающий следующие стадии: i) обеспечение фуран-2,5-дикарбоксилата; ii) этерификацию фуран-2,5-дикарбоксилата со спиртом с образованием диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты; iii) взаимодействие диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты с этиленом в условиях проведения реакции Дильса-Альдера, повышенных температуре и давлении и в присутствии катализатора, с получением диалкилтерефалата; где реакция Дильса-Альдера протекает без растворителя; где катализатор содержит глину, содержащую ионы металлов и имеющую кислотность Льюиса.

A1

202091896

202091896

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛКИЛТЕРЕФТАЛАТА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к способу получения терефталевой кислоты биологического происхождения, в частности из фуран-2,5-дикарбоксилата, с использованием нового катализатора. Терефталевая кислота широко применяется в производстве таких материалов, как полиэтилентерефталат (ПЭТ), который, в свою очередь, является ключевым компонентом многих пластиковых контейнеров.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Терефталевая кислота (ТФК) и другие ароматические карбоновые кислоты широко используются при получении сложных полиэфигов, обычно в результате реакции с этиленгликолем, высшими алкиленгликолями или их комбинациями, для преобразования в волокна, пленки, контейнеры, бутылки, упаковочные материалы и формованные изделия. Важным полиэфиром данного типа является полиэтилентерефталат (ПЭТ), полученный в результате этерификации терефталевой кислоты или переэтерификации диалкилтерефталата с этиленгликолем. ПЭТ идеально подходит для использования в упаковочных материалах благодаря своей прочности, высокой устойчивости к воздействию кислорода и воды, небольшому весу для номинального объема, низкой газопроницаемости и нетоксичности для человека. Текущее мировое производство ПЭТ превышает 50 миллионов тонн в год.

Особенно выгодным преимуществом использования ПЭТ является легкость его переработки, обычно путем плавления и реформинга или деполимеризации (гидролиза, алкоголиза или гликолиза) для преобразования составных мономерных звеньев. Переработка ПЭТ не приводит к чрезмерному ухудшению механических свойств, поэтому его можно использовать многократно, что снижает выбросы вредных газов и экономит энергию.

Отсюда следует, что также необходим рациональный способ получения ПЭТ из биомассы. Нестабильная стоимость углеводородного сырья и сокращение мировых запасов сырой нефти влияют на текущие способы получения ПЭТ, делая их все более дорогостоящими и нерациональными. Также требуются новые улучшенные способы получения составных

мономеров, используемых при получении ПЭТ. Успешным примером является получение этиленгликоля, исторически синтезируемого исключительно из углеводородных источников, на долю которого приходится 30% от общего производства ПЭТ. В настоящий момент этиленгликоль может быть получен из этилена биологического происхождения или из несущих молекул, таких как сорбит и ксилит. Однако производство ТФК путем окисления *n*-ксилола является вторым по величине потреблением уксусной кислоты в мире; процесс, который очень опасен для окружающей среды. Сам по себе *n*-ксилол является химическим реагентом, полученным из ископаемого топлива, и на его долю приходится оставшиеся 70% от общего производства ПЭТ, но простой биозамены для этой молекулы не существует.

Было исследовано несколько способов синтеза терефталевой кислоты на основе биологического сырья.

Первый способ – через 5-гидроксиметилфурфурол (ОМФ), который получают из глюкозы или целлюлозы. Например, в документе US-A-2010331568 описан каталитический процесс превращения диметилформамида (ДМФА) в *para*-ксилол, где исходный ДМФА может быть синтезирован из углеводов (например, глюкозы или фруктозы).

Другой способ, описанный в документе US-A-2011087000, заключается в ферментации сахара до изобутанола с последующей дегидратацией до изобутена, что при димеризации, дегидроциклизации и окислении продукта приводит к ТФК биологического происхождения.

Третий способ состоит в превращении сахарной свеклы в смесь промежуточных продуктов, которые затем обрабатывают с получением *para*-ксилола в качестве одного из продуктов; см., например, Sheldon, R. A. Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art; *Green Chemistry* **16**, 950-963 (2014). Этот способ также составляет основу получения ПЭТ биологического происхождения, описанного в документе WO-A-2009/120457.

При другом способе синтеза, «способ получения исключительно из этена», этен используется в качестве единственного исходного материала для получения *para*-ксилола (способ Д); Lyons, T. W., Guironnet, D., Findlater, M. & Brookhart, M.; Synthesis of *p*-Xylene from Ethylene. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 15708-15711 (2012). Синтез

протекает через тримеризацию этена в гексен, превращение гексена в гексадиен с использованием иридиевого катализатора, реакцию Дильса-Альдера между этеном и гексадиеном и затем каталитическое дегидрирование 3,6-диметилциклогексена.

Наконец, «способ получения исключительно из фурфурола» протекает через окисление фурфурола до фумаровой и малеиновой кислот, которые впоследствии дегидратируются до малеинового ангидрида. Реакция Дильса-Альдера между фураном (получаемым посредством декарбонилирования фурфурола) (описанного в документе US4780552) и малеиновым ангидридом приводит к образованию экзо-аддукта Дильса-Альдера, который затем превращается в ангидрид и фталатную соль и, наконец, в ТФК. Анализ полученной ТФК с помощью ускорительной масс-спектрометрии показал, что она имеет 100% -ное содержание углерода биологического происхождения (Tachibana, Y., Kimura, S. & Kasuya, K.-i. Synthesis and Verification of Bio-based Terephthalic Acid from Furfural. *Scientific Reports* 5, 8249, DOI: 10.1038/srep08249; 2015).

В документе WO-A-2010/099201 (Gevo Inc) указаны способы получения изобутена, изопрена и бутадиена из смесей C4 и/или C5 олефинов посредством дегидрирования. C4 и/или C5 олефины могут быть получены дегидратацией C4 и C5 спиртов, например, возобновляемых C4 и C5 спиртов, полученных из биомассы посредством термохимических процессов или процессов ферментации. Затем изопрен или бутадиен полимеризуют с образованием полимеров, таких как полиизопрен, полибутадиен, синтетические каучуки, такие как бутилкаучук и т.д. Кроме того, бутадиен может быть преобразован в мономеры, такие как метилметакрилат, адипиновая кислота, нитрил адипиновой кислоты, 1,4-бутадиен и т.д., которые затем могут быть полимеризованы с образованием нейлонов, сложных полиэфиров, полиметилметакрилата и т.д.

В документе WO-A-2009/120457 (The Coca-Cola Company) указан полимер полиэтилентерефталата, полученный биологического происхождения и содержащий от 25 до 75 массовых % терефталата, который представляет собой терефталевую кислоту, диметилтерефталат, изофталевую кислоту и их комбинации; и от 20 до 50 массовых % диола, который представляет собой этиленгликоль, циклогександиметанол и их комбинации; где по меньшей мере 1 массовый % терефталата и/или диола получают из биоматериала. В документе также указан способ получения полимера полиэтилентерефталата биологического происхождения, включающий а) получение диола, содержащего этиленгликоль; б) получение терефталата, содержащего терефталевую кислоту, где диол

и/или терефталат получают из биоматериала; и с) взаимодействие диола и терефталата с образованием полимера полиэтилентерефталата на основе биоматериала, который содержит от 25 до 75 массовых % терефталата и от 20 до 50 массовых % диола.

В документе WO-A-2009/064515 (BP Corporation N. Am. Inc) указан способ получения терефталевой кислоты, включающий а) взаимодействие 2,5-фурандикарбоксилата с этиленом в присутствии растворителя с получением бициклического эфира; и б) дегидратацию бициклического эфира. В документе также указан состав терефталевой кислоты с чистотой, достаточной для прямого превращения в сложный полиэфир посредством реакции по меньшей мере с одним гликолем, подходящей для получения волокон и пленок без дополнительной очистки, и содержащей менее чем ≈ 25 м.д. 2,5-фурандикарбоновой кислоты в качестве примеси.

В документе US-A-9321714 (UOP LLC) указан способ получения терефталевой кислоты или производного терефталевой кислоты, включающий: взаимодействие диэфирного производного 2,5-диметилфурана с диенофилом, содержащим ненасыщенное 2-углеродное звено, в присутствии катализатора с образованием производного *пара*-ксилола и, в некоторых случаях, взаимодействие производного *пара*-ксилола с терефталевой кислотой. Катализатор содержит оксид металла, выступающий в роли кислоты Бренстеда, и дополнительно включает металлический промотор, богатый электронами. Отвечающие требованиям катализаторы включают твердофазные кислотные катализаторы, оксиды металлов, ионные жидкости и цеолиты. Предпочтительным катализатором является вольфрамированный диоксид циркония.

Несмотря на известный уровень техники, остается проблема, заключающаяся в том, что исходную биомассу необходимо сначала восстановить с помощью частично или полностью удаленных атомов кислорода, а затем окислить с образованием ТФК. Это оказывает значительное влияние на атомную эффективность процессов. Кроме того, на стадии окисления используются такие же жесткие и деструктивные условия реакции, которые в настоящее время используются в типичном синтезе ТФК. Атомная эффективность представляет собой измерение того, сколько атомов реагентов попадает в конечный продукт, а сколько – в побочные продукты или отходы, и является полезным индикатором воздействия данной реакции на окружающую среду.

Обнаружено, что способ, включающий синтез диалкилтерефталата (предпочтительно диэтилтерефталата (ДЭТ) в качестве потенциального предшественника для ПЭТ биологического происхождения) путем реакции Дильса-Альдера 2,5-фурандикарбоновой кислоты к этену с использованием гетерогенного катализатора на основе глины, приводит к более высокому выходу и селективности, чем любой другой описанный в литературе способ. Данный способ не требует использования растворителей и включает меньше этапов, чем известный уровень техники.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ получения диалкилтерефталата, включающий следующие стадии:

- i) обеспечения фуран-2,5-дикарбоксилата;
- ii) этерификации со спиртом с образованием диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты;
- iii) взаимодействие диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты с этиленом в условиях проведения реакции Дильса-Альдера, повышенной температуре и давлении и в присутствии катализатора, с получением диалкилтерефталата; где реакцию Дильса-Альдера проводят без растворителя; где катализатор содержит глину, включающую ионы металлов и имеющую кислотность Льюиса.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения дополнительно включает стадию превращения диалкилтерефталата в дополнительный продукт, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из сложных полиэфиров терефталата (предпочтительно полиэтилентерефталат), сополимера бутилентерефталата и бутиленадипината (РВАТ) и пластификаторов терефталата (которые являются диэфирами терефталата, где алкильные группы представляют собой более длинные углеродные цепи, выбранные из неразветвленных и разветвленных). Предпочтительно, диэтилтерефталат превращают в полиэтилентерефталат.

Предпочтительно, способ настоящего изобретения является периодическим способом. Сублимация представляет собой особую проблему в периодическом способе, но не в проточной системе.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Термин «биологического происхождения», используемый в контексте настоящего изобретения, предпочтительно указывает на включение некоторого компонента, который получают по меньшей мере из одного материала биологического происхождения. Например, «ПЭТ-полимер биологического происхождения» может быть ПЭТ-полимером, который содержит по меньшей мере один компонент, который частично или полностью получен по меньшей мере из одного материала биологического происхождения.

Фуран-2,5-дикарбоксилат

Фуран-2,5-дикарбоксилат для применения в способе настоящего изобретения предпочтительно представляет собой отходы, полученные, например, из углеводов, целлюлозы или лигноцеллюлозных отходов.

Спирт и реакция этерификации

Фуран-2,5-дикарбоксилат этерифицируют с использованием спирта, предпочтительно биоспирта, с образованием сложного алкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты.

Диалкиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты предпочтительно представляет собой диэтиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты.

Биоспирт представляет собой спирт, который производят с помощью современных биологических процессов, таких как сельскохозяйственное производство и анаэробное дигерирование, а не из ископаемых видов топлива, таких как уголь и нефть. Например, биоэтанол получают путем ферментации, в основном из углеводов, производимых в сахароносных или крахмалоносных культурах, таких как кукуруза, сахарный тростник или сахарное сорго. Целлюлозная биомасса, полученная из непродовольственных источников, таких как деревья и травы, также разрабатывается в качестве сырья для получения биоэтанола.

Предпочтительно, спирт имеет от 1 до 9 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода.

Спирт по природе может быть алифатическим, бензиловым или фенольным, предпочтительно, алифатическим.

Спирт может быть с неразветвленной или разветвленной цепью, предпочтительно, с неразветвленной.

Более предпочтительно спирт представляет собой алифатический спирт с неразветвленной цепью, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода.

Предпочтительно спирт имеет температуру кипения до 200°C, более предпочтительно, менее 120°C, наиболее предпочтительно, до 100°C.

Предпочтительно, спирт, выбран из группы, состоящей из биометанола, биоэтанола, биопропанола и их смесей. Наиболее предпочтительный спирт представляет собой биоэтанол.

Реакцию этерификации предпочтительно проводят в присутствии кислотного катализатора и избытка спирта. Кислотный катализатор предпочтительно представляет собой серную кислоту, толуолсульфоновую кислоту и полимерную смолу на основе сульфоновой кислоты, предпочтительно серную кислоту. Полимерная смола на основе сульфоновой кислоты является экологически благоприятной, поскольку она твердая, регенерируемая и подходит для повторного использования.

Реакция Дильса-Альдера между диалкиловым эфиром фуран-2,5-карбоновой кислоты и этиленом

Продукт ii) стадии (диалкиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты) реагирует с этиленом с образованием диалкилтерефталата в условиях проведения реакции Дильса-Альдера в присутствии катализатора, так, что образуется диалкилтерефталат.

Если продукт ii) стадии представляет собой диэтиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты, он реагирует с этиленом с образованием диэтилтерефталата в условиях проведения реакции Дильса-Альдера в присутствии катализатора, так, что образуется диэтилтерефталат.

Реакцию проводят под давлением, например, в реакторе высокого давления. Давление заполнения предпочтительно составляет от 20 до 300 бар, более предпочтительно от 30 до 250 бар, еще более предпочтительно от 30 до 200 бар, наиболее предпочтительно от 40 до 100 бар.

Кроме того, используется температура от 50°C до 400°C, более предпочтительно от 100°C до 300°C, наиболее предпочтительно от 120°C до 280°C. И температуру, и давление следует выбирать в соответствии с конкретной природой катализатора, так как разные катализаторы работают при разных температурах и давлениях.

Реакция Дильса-Альдера протекает с образованием промежуточного продукта. На первой стадии реакции Дильса-Альдера образуется бициклический оксоаддукт, который автоароматизируется посредством дегидратации в высокотемпературных кислых условиях реакции, образуя таким образом желаемый диалкилтерефталат, которым предпочтительно является диэтилтерефталат.

Реакция Дильса-Альдера может быть подходящим образом проведена ниже критической точки фазового равновесия этена, например, при давлении от 20 до 40 бар. При необходимости может потребоваться растворение диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты для предотвращения сублимации.

В способе настоящего изобретения реакцию Дильса-Альдера проводят в среде без растворителя. Использование реакции без растворителя привело к высоким выходам диэтилтерефталата.

Было обнаружено, что попытки использовать растворители, например, этанол и воду, оказались безуспешными, т.к. не наблюдалось образования терефталата или оксоаддукта.

Этилен

В способе настоящего изобретения используют этилен. Этилен предпочтительно получают из биомассы. Биоэтилен производится из биоэтанола.

Катализатор

В способе настоящего изобретения используют гетерогенный катализатор, содержащий в своем составе глину. Гетерогенные катализаторы предпочтительны, потому что они регенерируемые и подходят для повторного использования.

Глина может быть природной, синтетической или химически модифицированной глиной. Предпочтительна смектитовая глина. Используемый в настоящем документе термин

сметитовая глина включает глины, в которых в кристаллической решетке силикатных структур присутствует оксид алюминия, а также глины, в которых в кристаллической решетке силикатных структур присутствует оксид магния.

Конкретные примеры подходящих смектитовых глин включают глины, выбранные из классов, включающих монтмориллониты, гекториты, волконскоиты, нонтрониты, сапониты, бейделлиты и саукониты. Предпочтительно глина представляет собой монтмориллонит.

Предпочтительные химически модифицированные глины представляют собой катионообменные глины и столбчатые (пилларированные) глины, предпочтительно столбчатые (пилларированные) глины. Катионообменные глины представляют собой глины, в которых катионы, как правило, катионы металлов, выступающие в роли кислот Льюиса, были введены в межламельные пространства слоистой структуры глины, как правило, посредством ионного обмена. Столбчатые глины обрабатывают таким образом, что крупные поликатионы металлов вводят в слоистую структуру глины, образуя пористую структуру, которая после прокаливании становится термически стабильной. Коммерчески доступный пример глины, пилларированной алюминием, доступен для заказа в Sigma Aldrich.

Указанный глинистый катализатор проявляет собственную кислотность Льюиса. Ионы других металлов могут быть заменены внутри структуры глины для настройки степени каталитической кислотности Льюиса.

Предпочтительным катализатором является столбчатая глина, предпочтительно, глина, пилларированная алюминием, обработанная катионами металлов, например нитратом алюминия.

Металлы, предпочтительные для ионного обмена и пилларирования представляют собой алюминий, цирконий, титан и медь; и наиболее предпочтительным является алюминий.

Предпочтительно, диалкиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты (предпочтительно, диэтиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты) предварительно адсорбируют на глинистом катализаторе. Это целесообразно, поскольку было обнаружено, что благодаря

адсорбции сублимация диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты сводится к минимуму.

Предпочтительный способ предварительной адсорбции диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты на поверхности глины включает стадии растворения диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты в растворителе (предпочтительно, этаноле), добавления глинистого катализатора, после удаления этанольного растворителя с помощью вакуума и нагревания.

Преобразование в ПЭТ

Предпочтительно, способ настоящего изобретения дополнительно включает стадию превращения диалкилтерефталата в дополнительный продукт, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из сложных полиэфиров терефталата (предпочтительно полиэтилентерефталат), сополимера бутилентерефталата и бутиленадипината (РВАТ) и пластификаторов терефталата (которые являются диэфирами терефталата, где алкильные группы представляют собой более длинные углеродные цепи, выбранные из неразветвленных и разветвленных). Предпочтительно, диэтилтерефталат превращают в полиэтилентерефталат.

К полимеру ПЭТ могут быть добавлены другие компоненты. Специалисты в данной области техники легко могут подобрать подходящий компонент (компоненты) для добавления в полимер ПЭТ для улучшения целевых свойств, которые могут зависеть от направленности предполагаемого применения. В конкретном варианте реализации изобретения полимер ПЭТ может дополнительно содержать вспомогательный компонент, выбранный по меньшей мере из одного красящего агента, по меньшей мере одной добавки для быстрого повторного нагрева, по меньшей мере одной добавки, улучшающей газобарьерные свойства, по меньшей мере одной добавки, блокирующей УФ-излучение, и их комбинации.

Полимеры ПЭТ могут быть использованы для образования смол, которые могут быть дополнительно переработаны в контейнеры с использованием таких методов, помимо прочего, как литьевое формование и формование с раздувом и растяжением.

Варианты реализации изобретения теперь будут проиллюстрированы следующими примерами.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Получение катализаторов типа CAT1 – CAT5 для использования в способе в соответствии с настоящим изобретением и катализаторов сравнения типа САТА и САТВ

Приготовили следующие катализаторы:

CAT1–CAT5: в соответствии с настоящим изобретением

САТА и САТВ: сравнительные примеры

CAT1 представлял собой ионообменную глину с алюминием, полученную с использованием нитрата Al и «монтмориллонитовой» глины от Sigma Aldrich.

CAT2 представлял собой глину, пилларированную алюминием, от Sigma Aldrich.

CAT3 представлял собой глину, пилларированную алюминием (CAT2), обработанную нитратом алюминия.

CAT4 представлял собой глину, пилларированную алюминием, предварительно обработанную диэтиловым эфиром фуран-2,5-карбоновой кислоты.

CAT5 представлял собой CAT1 с предварительно адсорбированным реагентом.

САТА представлял собой цеолит Y (от Sigma Aldrich).

САТВ представлял собой САТА с предварительно адсорбированным реагентом.

Способ получения катионообменных глин

Монтмориллонитовая глина и глина, пилларированная алюминием, были подвержены ионному обмену с использованием катионов металлов следующим образом:

1,86 ммоль нитрата соответствующего металла (например, нитрата алюминия) растворяли в 60 мл дистиллированной воды. К полученному раствору нитрата металла добавляли 1 г монтмориллонитовой глины или глины, пилларированной Al, после чего суспензию нагревали до 60°C в течение 18 часов. Затем суспензию центрифугировали, раствор декантировали. Полученные образцы модифицированных глинистых катализаторов несколько раз промывали дистиллированной водой, повторно центрифугировали. Далее полученные материалы сушили в вакуумной печи при 80°C в течение 5 часов.

Процесс предварительной адсорбции диэтилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты на поверхности катализатора

Как правило, 1 г диэтилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты растворяли в 20 мл этилацетата, к полученному раствору добавляли 1 г катализатора (CAT1, CAT2, CAT3 или CAT4). Далее суспензию помещали на роторный испаритель и оставляли при перемешивании в течение 30 минут. Затем этилацетат упаривали при 50°C, 25 мбар и максимальных оборотах роторного испарителя. Полученный материал сушили в течение ночи при 1 мбар. Высушенный образец измельчали с помощью пестика и ступки до однородного состояния.

Степень полноты предварительной адсорбции варьировали от 50:50 до 60:40 по массе FDEE:катализатор.

Реакции диэтилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты с этеном при повышенном давлении проводили следующим образом:

Катализатор и диэтиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты добавляли в реактор высокого давления, который затем продували азотом. После в реактор добавляли этен (давление заполнения 40 бар, 20°C).

Количество катализатора варьировали от 0,15 г до 0,5 г.

Количество этена варьировали от 80 мл до 100 мл.

Количество диэтилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты составляло 0,5 г.

Температуру реакции варьировали от 150°C до 250°C; и

Время реакции составляло 24–48 часов.

По истечении заданного времени протекания реакции реактор медленно вентилировался. Как твердую фазу, так и раствор вымывали из реактора этилацетатом, катализатор отделяли от полученной суспензии посредством фильтрования. Этилацетат удаляли при пониженном давлении, обычно получая конечный продукт в виде желтого масла.

Определяли влияние условий реакции, катализатора и предварительной адсорбции реагента на конверсию, выход и селективность способа настоящего изобретения. Результаты представлены в следующих примерах.

Пример 2: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализатора CAT5 (алюмосиликатная катионообменная глина с предварительно адсорбированным диэтиловым эфиром фуран-2,5-карбоновой кислоты)

Таблица 1: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализатора CAT5 – способ в соответствии с настоящим изобретением

Катализатор	Степень преадсорбции	Темп. °С	Давление _з / Давление _р (бар)	Время (ч)	Конверсия/Выход/ Селективность (%) ^{*∞}
CAT5	50:50	150	80/230	24	18/17/94
	50:50	150	80/150	48	48/36/75
	50:50	150	60/140	48	34/34/100
	50:50	200	60/130	24	56/37/66
	50:50	200	60/140	48	66/44/66
	60:40	200	60/160	48	96/61/63
	60:40	250	60/230	48	65/28/43

Давление_з = давление заполнения; Давление_р = давление реакции

Видно, что превосходные выходы достигаются при использовании катализатором CAT5 в способе в соответствии с настоящим изобретением.

Пример 3: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализаторов САТА (Al-Y-цеолит) и САТВ (с предварительно адсорбированным реагентом)

Таблица 2: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализаторов САТА и САТВ – способ сравнения

Катализатор	Степень преадсорбции	Темп. °С	Давление _з / Давление _р (бар)	Время (ч)	Конверсия/Выход/ Селективность (%) ^{*∞}
САТА	0	200	60/130	24	0/0/0
САТВ	50:50	200	60/130	24	0/0/0
САТА	0	250	60/140	24	6/6/100

Давление_з = давление заполнения; Давление_р = давление реакции

Видно, что при использовании цеолита сравнения наблюдаются очень низкая конверсия и выход даже при использовании цеолита с предварительно адсорбированным реагентом.

Пример 4: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализатора САТЗ (глина, пилларированная алюминием, с предварительно адсорбированным реагентом)

Таблица 3: Конверсия, выход и селективность реакции с использованием катализатора САТЗ – способ в соответствии с настоящим изобретением

Катализатор	Степень преадсорбции	Темп. °С	Давление _з / Давление _р (бар)	Время (ч)	Конверсия/Выход/ Селективность (%)*∞
САТЗ	50:50	150	60/120	48	0/0/0
	50:50	200	60/160	48	19/17/88
	50:50	200	70/160	48	8/5/63
	50:50	250	60/150	6	23/20/87
	50:50	250	60/230	48	68/50/74
	50:50	250	70/170	48	51/48/94
	60:40	200	60/160	48	18/17/97
	60:40	250	60/250	24	66/59/88
	60:40	250	60/250	48	81/51/63

Давление_з = давление заполнения; Давление_р = давление реакции

Видно, что превосходные выходы достигаются при использовании катализатором САТЗ в способе в соответствии с настоящим изобретением. Катализатору САТЗ для работы требуется температура выше 150°C.

Пример 5: Конверсия, выход и селективность реакции при повторном использовании катализатора САТ2 (глина, пилларированная алюминием)

Катализатор САТ2 повторно использовали в реакции диэтилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты с этеном при статических условиях в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 4: Конверсия, выход и селективность реакции при повторном использовании катализатора CAT2 в соответствии с настоящим изобретением.

№. стадии каталитического цикла	Конверсия (%)	Выход (%)	Селективность (%)
1ый цикл	52	42	81
2ой цикл	26	25	96
3ий цикл	23	15	67

Видно, что катализатор хорошо работает при повторном использовании и демонстрирует отличную селективность. Можно ожидать улучшения результатов в режиме потока.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения диалкилтерефалата, включающий следующие стадии:
 - i) обеспечение фуран-2,5-дикарбоксилата;
 - ii) этерификацию фуран-2,5-дикарбоксилата со спиртом с образованием диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты;
 - iii) взаимодействие диалкилового эфира фуран-2,5-карбоновой кислоты с этиленом в условиях проведения реакции Дильса-Альдера, повышенной температуре и давлении и в присутствии катализатора, с получением диалкилтерефталата; где реакцию Дильса-Альдера проводят без растворителя; где катализатор содержит глину, содержащую ионы металлов и имеющую кислотность Льюиса.
2. Способ по п.1, который дополнительно включает стадию превращения диалкилтерефталата в дополнительный продукт, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из а) сложных полиэфиров терефталата, предпочтительно полиэтилтерефталата, б) сополимера бутилтерефталата и бутиленадипината и в) пластификаторов терефталата, которые представляют собой диэфиры терефталата, где алкильные группы представляют собой более длинные углеродные цепи, выбранные из неразветвленных и разветвленных.
3. Способ по п.1 или 2, в котором диалкилтерефталат представляет собой диэтилтерефталат.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий дополнительную стадию превращения диалкилтерефталата в полиалкилтерефталат.
5. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором спирт на ii) стадии представляет собой биоспирт.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором спирт на ii) стадии выбран из алифатического спирта, бензилового спирта и фенольного спирта.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором спирт на ii) стадии выбран из группы, состоящей из биометанола, биоэтанола, биопропанола и их смесей, предпочтительно биоэтанола.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в ходе реакции Дильса-Альдера образуется промежуточное соединение, которое представляет собой бициклический оксоаддукт.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реакцию Дильса-Альдера проводят в среде без растворителя.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором глина представляет собой смектитовую глину, выбранную из классов, включающих монтмориллониты, гекториты, волконскоиты, нонтрониты, сапониты, бейделлиты и саукониты, предпочтительно монтмориллонитов.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор выбран из катионообменных глин и столбчатых глин, предпочтительно столбчатых глин.
12. Способ по п.11, в котором катион выбран из группы, состоящей из алюминия, циркония, титана и меди; и более предпочтительно алюминия.
13. Способ по п. 11 или 12, отличающийся тем, что столбчатая глина выбрана из группы, состоящей из глины, пилларированной алюминием, глины, пилларированной цирконием, глины, пилларированной титаном, и глины, пилларированной медью, предпочтительно глины, пилларированной алюминием.
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором диалкиловый эфир фуран-2,5-карбоновой кислоты предварительно адсорбируют на глинистом катализаторе.
15. Способ по любому из предыдущих пунктов, который является периодическим способом.