

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 041438

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.25

(21) Номер заявки
202090101

(22) Дата подачи заявки
2018.06.14

(51) Int. Cl. *B01J 29/68* (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТОКСИЭТАНА, СПОСОБ ЕГО
ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

(31) 201710468616.5

(32) 2017.06.20

(33) CN

(43) 2020.10.12

(86) PCT/CN2018/091296

(87) WO 2018/233550 2018.12.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЙКЕМ ТЕКНОЛОДЖИ КО., ЛТД;
ЮАНЬ СИНЬДУН (JP)

(72) Изобретатель:
Юань Синьдун, Ван Дэн, Чай
Цзяньюй, Така Ушио (JP)

(74) Представитель:
Виноградов С.Г. (BY)

(56) CN-A-105688881
CN-A-105688881
CN-A-1634659
WO-A1-2016187773
WO-A1-2016187773
CN-A-1068522
JP-A-2009179609
CN-A-105585459
CN-A-85104661

(57) Изобретение предлагает катализатор для получения диметоксиэтана, при этом вышеупомянутый катализатор включает следующие компоненты, в пересчете от общей массы катализатора: а) 20-90 мас.% модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитового молекулярного сита с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 120-350, где содержание металла и/или его оксида составляет от 0,01 до 5 мас.%, в пересчете от общей массы катализатора вышеуказанный металл выбирают по меньшей мере из группы представленных металлов: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr; б) доля носителя составляет 10-80 мас.%, и сумма массовых долей компонентов составляет 100. Изобретение также предлагает один из способов получения катализатора, один их способов получения диметоксиэтана с использованием катализатора данного изобретения и применение катализатора по настоящему изобретению в процессе получения диметоксиэтана.

B1

041438

041438

B1

Область применения технического решения

Данное изобретение относится к способу получения катализатора для получения диметоксиэтана и его применению.

Существующий уровень техники

Диметоксиэтан является очень хорошим апротонным полярным растворителем, растворимым в воде, а также в спиртах, простых эфирах, кетонах, сложных эфирах, углеводородах и т.д., и при этом имеет хорошую растворяющую способность для различных целлюлоз и смол; может также использоваться в качестве абсорбента газов, для растворения оксида серы(IV), метана, этилена и других газов. В последние годы для диметоксиэтана были открыты новые способы применения, такие как экстрагирование лекарственного сырья, использование в качестве ориентированного слоя жидких кристаллов и др.

Содержание кислорода в диметоксиэтаноле составляет 35,6%, его цетановое число достигает 98, он легко воспламеняем. Результаты исследования показывают, что диметоксиэтан можно использовать в качестве компонента чистого дизельного топлива нового типа. Добавление 30% диметоксиэтана в дизельное топливо без какого-либо изменения конструкции дизельного двигателя может улучшить качество горения топлива в двигателе, повысить тепловой коэффициент и значительно снизить дымность выбросов дизельного двигателя, кроме того, диметоксиэтан имеет более низкую точку замерзания, он является идеальной присадкой к авиационному топливу.

С расширением области применения диметоксиэтана потребность в нем постоянно растет. Промышленный синтез и прикладные исследования диметоксиэтана на основе угольного сырья имеют большое значение для развития угольно-химической промышленности.

Существует много способов синтеза диметоксиэтана, на данный момент главными из них являются следующие.

1) Метилирование.

Для получения диметоксиэтана данным способом используют этиленгликоль или 2-метоксиэтанол в качестве сырья, хлорметан применяется в качестве метилирующего агента, краун-эфир или четвертичная аммониевая соль используется в качестве катализатора межфазного переноса. Недостатком этого способа является то, что катализатор очень дорогой и не может быть восстановлен. Чжу Син Бао и др. ("Химическая промышленность Цзянсу", 1996, 24(5):18-20) использовали собственный полиэтиленгликолевый эфир в качестве катализатора для получения диметоксиэтана в мягких условиях с чистотой 99,9% и выходом 90%. Этот способ даёт высокий выход продукта, а сам продукт при этом обладает высокой чистотой, также этот способ допускает восстановление катализатора. Такой продукт уже реализуют на рынке, однако в этом способе используется высокотоксичный хлорметан, а также сильная щелочь NaOH, которая обладает сильным корродирующим действием.

2) Раскрытие кольца окиси этилена и введение диметилового эфира.

В источнике CN 101263101 сообщается, что компания Clariant непосредственно синтезирует диметоксиэтан реакцией диметилового эфира с окисью этилена с помощью изобретенного композитного катализатора, в состав которого входят HBF_4 и/или BF_3 и H_2SO_4 , HNO_3 и/или H_3PO_4 . Их оптимальное массовое соотношение составляет 1:(0,3-0,5). Наиболее предпочтительными кислотами являются H_2SO_4 и H_3PO_4 . При использовании данного катализатора селективность диметоксиэтана довольно высока, при этом образуется определенное количество побочных продуктов, таких как 1,4-диоксан или диметилтриэтиленгликолевый эфир. Недостатки данной технологии заключаются в том, что конечными продуктами являются сложные смеси, которые трудно разделить.

3) Окислительное сочетание с участием диметилового эфира.

Диметоксиэтан получают реакцией окислительного сочетания с участием диметилового эфира под действием катализатора. Катализатором является оксид металла IV группы главной подгруппы, нанесенный на MgO при 200°C, 1,6 МПа, 5% SnO_2/MgO ; молярное соотношение метилового эфира/ O_2 составляет 5,0, селективность диметоксиэтана составляет 34,5%. Технологический проект является инновационным, но существует проблема низкой селективности диметоксиэтана. В документе CN 1836775A сообщается о композитном катализаторе с оксидами металлов, имеющем более высокую реакционную способность и высокую селективность диметоксиэтана, выражением которого является $\text{MO}_x\text{-SnO}_y\text{-MgO}$. Композитный катализатор помещают в реактор с неподвижным слоем, куда вводят определенную долю диметилового эфира, кислорода и инертного газа, реакция проводится в определенном интервале температур. При этом получается довольно высокий выход диметоксиэтана и высокая конверсия диметилового эфира, но при данном методе легко образуется побочный продукт - CO_2 .

4) Межмолекулярная дегидратация.

Диметоксиэтан получают каталитической реакцией этиленгликоля или 2-метоксиэтанола с метанолом или диметиловым эфиром. Технологический процесс прост, и исходные вещества легкодоступны, что очень подходит для промышленной разработки. В патенте Японии JP 2004-196783 сообщается, что, когда отношение этиленгликоля к метанолу составляет 1:20 при давлении 8,2 МПа и применяется композитный оксид Cs-P-Si в качестве катализатора, конверсия этиленгликоля составляет 35%. Селективность 2-метоксиэтанола составляет 67%, селективность диэтиленгликоля составляет 30%, селективность диме-

токсизтана составляет 0%, конверсия этиленгликоля с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора составляет 96%, селективность диметоксиэтана составляет 18%, а селективность диоксана составляет 5%. Исходя из результатов, селективность диметоксиэтана или степень превращения этиленгликоля является относительно низкой, требования, необходимые для промышленного применения способа, не могут быть достигнуты, поэтому требуется разработать катализатор, который имеет более высокую активность и селективность.

В патенте PCT/CN2015/079691 описано модифицированное цеолитовое молекулярное сито (β -цеолит кальция), оно применяется в качестве катализатора при синтезе моноэтилового эфира этиленгликоля при условиях 210°C, 5,0 МПа, при молярном отношении метанола к этиленгликолю 4:1. Степень превращения этиленгликоля составляет 75,42%, селективность моноэтилового эфира этиленгликоля составляет 98,6%, и в том числе селективность диметоксиэтана составляет 41,44%, срок службы катализатора более 2000 ч, но образуется побочный продукт - диоксан. В патенте также сообщается о модифицированном Са катализаторе на основе молекулярного сита из щелочно-магниевого цеолита Ferrierite (FER), при тех же условиях степень превращения достигает 90,71%, без побочного продукта диоксана, селективность моноэтилового эфира этиленгликоля составляет 100%, однако селективность диметоксиэтана составляет всего 24,53%, катализатор быстро дезактивируется и имеет низкую стабильность. Оба этих катализатора еще не достигли уровня синтеза диметоксиэтана, необходимого в промышленности.

5) Карбонилирование. Гэ Синь и др. (Химические реагенты, 1997, 19(3):150-153) сообщает о способе получения диметоксиэтана путем карбонилирования, в котором в качестве реагирующего вещества используют синтез-газ и метанол. Синтез-газ поступает в метанол под действием Re/активированного угля или комплекса на основе Со при температуре реакции 200°C и давлении реакции 10,0 МПа. Получается диметоксиэтан с выходом 41,8%.

FER представляет собой твердый кислый катализатор с относительно небольшим размером пор и сильной кислотностью, он в основном используется для изомеризации и крекинга низкомолекулярных углеводородов. Благодаря небольшому размеру пор он может предотвращать образование некоторых циклических побочных продуктов с относительно большим молекулярным размером, кроме того, из-за высокой кислотности некоторые реакции можно проводить при низких температурах. Цеолитовое молекулярное сито FER с малым размером пор является предпочтительным для контроля образования токсичного циклического побочного продукта диоксана в реакции этиленгликоля и метанола для синтеза диметоксиэтана, кроме того, при реакции синтеза диметоксиэтана при высоких температурах легко образуются сложные эфиры полиолов и других сложных полимеров, их применение облегчает дезактивацию катализатора. Поэтому данный катализатор подходит при каталитической реакции в сильно кислой среде и при низкой температуре.

Таким образом, среди существующих способов получения диметоксиэтана, метилирование является наиболее распространённым, но в этом способе используется сильная щелочь NaOH, которая обладает сильным корродирующим действием, при этом образуется большое количество NaCl или Na_2SO_4 . В процессе используются окись этилена и эфир в качестве реагентов, при этом окись этилена очень опасна. Кроме того, недостатком этого способа является то, что продукт сложен и его трудно отделить. При способе сочетания с участием диметилового эфира, даже то, что исходные реагенты являются простыми и доступными, не компенсирует того, что данная реакция трудно контролируется и при ней легко образуются побочные продукты, такие как CO_2 , и данный метод не достиг коммерческого стандарта. При карбонилировании сырьё является широкодоступным, но существует несколько проблем: дороговизна катализатора и низкая производительность.

С успешной индустриализацией процесса превращения угля в этиленгликоль обеспечивается достаточная выработка сырья для производства диметоксиэтана. Метанол также является основным продуктом угольно-химической промышленности. Таким образом, по отношению к сырьевой базе в качестве сырья для получения диметоксиэтана, этиленгликоль и метанол должны стать общедоступными и недорогими. Однако на данный момент при получении диметоксиэтана из этиленгликоля и метанола степень превращения этиленгликоля и селективность диметоксиэтана довольно низкие, не достигают необходимых промышленных масштабов. Поэтому срочно требуется разработка способа, при котором степень превращения этиленгликоля, селективность диметоксиэтана будут довольно высокими и будут обладать хорошей стабильностью без образования побочного продукта - диоксана, включая метод восстановления твердого катализатора. Это необходимо для внедрения в промышленность способа получения диметоксиэтана путем этерификации этиленгликоля метанолом.

Сущность изобретения

Целью настоящего изобретения является получение диметоксиэтанового катализатора из метанола и/или диметилового эфира с этиленгликолем и/или 2-метоксиэтанолом.

Данный катализатор содержит следующие компоненты, массовое содержание которых относительно общей массы катализатора составляет:

а) 20-90% по массе модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитового молекулярного сита с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350, где содержание металла и/или его оксида составляет

0,01-5% по массе относительно общей массы катализатора, при этом стандартно выбирают хотя бы один из представленных металлов: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr; и

б) 10-80 % по массе по переносчику,

Сумма массовых долей компонентов составляет 100% по массе.

Другой целью настоящего изобретения является способ получения катализатора согласно изобретению, включающий следующие стадии:

1) обеспечение цеолитовым молекулярным ситом H-типа с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350;

2) после соприкосновения водного раствора водорастворимой соли металла с цеолитовым молекулярным ситом, предоставленным на стадии (1), проводят фильтрацию, промывку, сушку и прокаливание для получения модифицированного цеолитового молекулярного сита, где по меньшей мере один металл выбирают из следующей группы: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr;

3) модифицированное цеолитовое молекулярное сито, полученное на стадии (2), смешивают с носителем или предшественником носителя, формовочной добавкой, водой и кислотой, потом формуют, сушат, прокаливают, затем измельчают и просеивают, получая твердые частицы.

Данный катализатор включает в свой состав следующие компоненты, количество расхода каждого из которых идет в пересчете на общую массу катализатора:

а) 20-90% по массе модифицированного металлом и/или его оксидом молекулярного цеолитового сита с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350; в том числе содержание металла и/или его оксида составляет 0,01-5% относительно общей массы катализатора, при этом по меньшей мере один металл выбирают из следующей группы: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr;

б) 10-80% носителя по массе, сумма массовых долей компонентов составляет 100%.

Еще одной целью настоящего изобретения является способ получения диметоксиэтана, включающий смешивание реагента (а) с реагентом (б) при участии катализатора согласно данному изобретению в условиях этерификации, где указанный реагент (а) представляет собой этиленгликоль и/или 2-метоксиэтанол, вышеупомянутый реагент (б) означает метанол и/или диметилловый эфир.

Еще одной целью настоящего изобретения является применение катализатора в способе получения диметоксиэтана.

Подробный режим реализации способа.

Во-первых, изобретение обеспечивает получение катализатора для получения диметоксиэтана из метанола, и/или диметиллового эфира и этиленгликоля, и/или 2-метоксиэтанола. Данный катализатор содержит следующие компоненты, массовое содержание которых относительно общей массы катализатора составляет:

а) 20-90% по массе модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитового молекулярного сита с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350; в том числе содержание металла и/или его оксида составляет 0,01-5% относительно общей массы катализатора, причем по меньшей мере один из металлов выбирают из следующей группы: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr;

б) 10-80% по массе носителя,

Сумма массовых долей компонентов составляет 100%.

В катализаторе по настоящему изобретению содержание компонента предпочтительно должно составлять 30-85 % по массе, более предпочтительным выбором является 40-80% по массе от реагента (а).

В катализаторе согласно настоящему изобретению содержание компонента предпочтительно должно составлять 15-70% по массе, более предпочтительным выбором является 40-80% по массе от реагента (б).

В катализаторе по настоящему изобретению молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и цеолитового молекулярного сита находится в интервале от 140 до 320, предпочтительно от 150 до 300.

Содержание массы металла и/или его оксида в настоящем катализаторе от общей массы катализатора предпочтительно составляет 0,1-3%.

Цеолитовое молекулярное сито, используемое в катализаторе по настоящему изобретению, выбирают из цеолитовых молекулярных сит, хорошо известных специалистам в данной области. Например, для цеолитового молекулярного сита выбирают по меньшей мере один из представленных видов: USY, FER, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, MCM-22 и β -цеолита. Предпочтительным выбором является ZSM-5, FER или β -цеолит, наиболее предпочтительным выбором из FER и/или β -цеолита является цеолитовое молекулярное сито FER.

Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к источнику цеолитового молекулярного сита, его можно как приобрести, так и получить способом синтеза с помощью уже существующей техники, например гидротермальным синтезом.

Наиболее предпочтительным вариантом для осуществления настоящего изобретения является цеолитовое молекулярное сито FER, способ синтеза которого может включать:

i) смешивание кремния, алюминия, поверхностно-активного вещества, кислоты и воды и получение реакционной смеси;

ii) гидротермическую кристаллизацию реакционной смеси, полученной на стадии (i), после фильт-

рации, сушки и прокаливания полученного твердого вещества, получают цеолитовое молекулярное сито FER Na-типа;

iii) после реакции обмена цеолитового молекулярного сита FER Na-типа, полученного на стадии (ii), с водным раствором соли аммония, прокаливания, получают цеолитовое молекулярное сито FER H-типа.

Вышеуказанным источником кремния может быть один из видов жидкого стекла, кремнезоль, силикагелей и порошков кремния, известных специалистам в данной области. В качестве источников алюминия и кислот могут быть выбраны источники, хорошо известные специалистам в данной области, например источником алюминия может быть один из видов сульфата алюминия, алюмината натрия или силикагеля, а в качестве кислоты может быть выбрана серная, соляная или азотная кислота.

Поверхностно-активное вещество согласно настоящему изобретению может представлять собой поверхностно-активное вещество, например пиридин, пиперидин, тетрагидрофуран, или другое известное специалистам в данной области вещество, которое используется для получения цеолитового молекулярного сита FER.

На стадии (i) не предъявляются особые требования к молярному соотношению вышеизложенных источников кремния, поверхностно-активных веществ, кислот и воды, поэтому их можно выбрать самостоятельно в довольно широком диапазоне. Предпочтительным выбором молярного соотношения кремния, поверхностно-активного вещества, кислоты и воды будет 1:0,1-0,2:0,4-0,6:50-90, наиболее предпочтительным - 1:0,12-0,18:0,45-0,55:60-80.

Кремний и алюминий в вышеупомянутой стадии (i) используются в таком количестве, чтобы в цеолитовом молекулярном сите молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло от 120 до 350, предпочтительно от 140 до 320, наиболее предпочтительно от 150 до 300.

Небольшое количество соли металлического натрия, такого как сульфат натрия, хлорид натрия, фторид натрия, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия и/или ацетат натрия и т.д., также может быть добавлено на стадии (i), при этом предпочтительным выбором является сульфат натрия и/или хлорид натрия. Количество соли металлического натрия, используемое в настоящем изобретении, конкретно не ограничено и может быть выбрано в соответствии с фактическими потребностями.

Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к условиям кристаллизации на стадии (ii). Им может стать условие кристаллизации для получения цеолитового молекулярного сита FER. Например, температура кристаллизации может варьироваться от 50 до 250°C, но предпочтительно от 100 до 200°C, время кристаллизации составляет от 12 до 120 ч, предпочтительно от 24 до 96 ч. Специалистам в данной области хорошо известно, как обычно проводится кристаллизация в реакторе гидротермального синтеза, поэтому она не будет описываться в данном изобретении. После кристаллизации получают твердое вещество, содержащее компонент цеолитового молекулярного сита FER и поверхностно-активное вещество.

Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к условиям фильтрации и сушки после кристаллизации на стадии (ii). Их можно проводить по уже существующим технологиям. Например, фильтрация и сушка после кристаллизации обычно включают в себя отделение твердого вещества с цеолитовым молекулярным ситом FER и поверхностно-активным веществом от маточного раствора, промывку до нейтральной среды деионизованной водой, сушку на воздухе при 70-150°C в течение 3-15 ч.

Специалистам в данной области должно быть известно, что после стадии кристаллизации и сушки обычно проводится стадия удаления поверхностно-активного вещества. К методу удаления поверхностно-активного вещества в настоящем изобретении не предъявляются особые требования, поэтому можно использовать различные известные технологии. Например, можно проводить прокаливание после сушки. Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к условиям прокаливания на стадии (ii), оптимальной температурой прокаливания является интервал от 400 до 650°C, предпочтительно от 500 до 600°C, время прокаливания составляет 3-16 ч, предпочтительно 4-8 ч; прокаливание проводится на воздухе.

На стадии (iii) не предъявляют особых требований к молярному соотношению цеолитового молекулярного сита FER Na-типа в пересчете на кремний к соли аммония. Его можно выбрать в довольно широком диапазоне. Предпочтительно молярное соотношение молекулярного сита FER Na-типа к соли аммония в пересчете на кремний составляет 1:0,1-0,2, наиболее предпочтительно 1:0,12-0,18. При реакции обмена лабораторная температура должна составлять -90°C, предпочтительно -70°C. Время данной реакции составляет 2-10 ч, предпочтительно 3-6 ч.

Соли аммония обычно используют в виде водного раствора. Обычно концентрация соли аммония составляет 0,5-1,5 моль/л, предпочтительно 0,75-1,2 моль/л.

Соль аммония в настоящем изобретении может быть выбрана из таких солей, как нитрат аммония, хлорид аммония и сульфат аммония, которые хорошо известны специалистам в данной области.

Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к условиям прокаливания, приведенным в стадии (iii). Предпочтительно температура прокаливания составляет 400-650°C, более предпочтительно 500-600°C, время прокаливания составляет от 3 до 16 ч, наиболее предпочтительно от 4 до 8 ч.

С учетом селективности диметоксиэтана в компоненте (а) по настоящему изобретению предпочтительно выбирают один металл из группы, включающей Fe, Ni, Zn и Zr, более предпочтительно один металл из группы, включающей Fe, Ni или Zr, наиболее предпочтительно из группы, включающей Ni и/или Zr.

Тип носителя катализатора, который будет использоваться в настоящем изобретении, конкретно не ограничен и может быть выбран в соответствии с фактическими потребностями. Например, носителем может быть выбран один из видов оксида алюминия и диоксида кремния.

С другой стороны, способ приготовления катализатора относится к изобретению, включающему следующие стадии:

1) получение цеолитового молекулярного сита Н-типа, имеющего молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350;

2) после соприкосновения водного раствора водорастворимой соли металла с цеолитовым молекулярным ситом, приготовленным на стадии (1), проведение фильтрации, промывки, сушки и прокаливания для получения модифицированного цеолитового молекулярного сита, где по меньшей мере один металл выбирают из группы, включающей Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, более предпочтительно Zn и/или Zr;

3) модифицированное цеолитовое молекулярное сито, полученное на стадии (2), смешивают с носителем или предшественником носителя, формовочной добавкой, водой и кислотой, формуют, сушат, прокаливают, затем измельчают и просеивают для получения твердых частиц.

Данный катализатор включает в своем составе следующие компоненты, причем количество расхода каждого указано в пересчете на общую массу катализатора:

а) 20-90% по массе модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитного молекулярного сита с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350 на общую массу катализатора; содержание указанного металла и/или его оксида составляет 0,01-5% от общей массы, причем в вышеуказанном случае выбирают по меньшей мере один из металлов, представленных группой: Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr; и

б) 10-80% носителя по массе,

Сумма массовых долей компонентов составляет 100%.

Согласно настоящему изобретению водорастворимую соль металла, используемую на стадии (2), можно выбирать в широком диапазоне. Например, можно выбрать одну водорастворимую соль металла из группы, включающей Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr. С точки зрения селективности диметоксиэтана предпочтительно выбрать одну из водорастворимых солей металла из группы Zr, Fe, Ni и Zn. В частности, водорастворимая соль металла может быть выбрана из группы, включающей нитраты, карбонаты, фосфаты, фосфиты и гидрохлориды металлов из группы Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Zr. Предпочтительно выбрать одну соль из группы, включающей нитрат, карбонат, фосфат, фосфит и гидрохлориды металлов из группы Fe, Ni, Zn и Zr.

В настоящем изобретении нет особых требований к условиям соприкосновения водного раствора водорастворимой соли металла с цеолитовым молекулярным ситом Н-типа на стадии (1) со стадией (2). Обычно условия соприкосновения могут включать в себя температуру соприкосновения от 50 до 150°C, время соприкосновения от 2 до 10 ч, оптимальная температура соприкосновения составляет 50-120°C и время соприкосновения составляет 2-8 ч.

Настоящее изобретение не имеет особых требований для других операций на стадии (2) и может быть выполнено с использованием способов, хорошо известных в данной области.

Настоящее изобретение не требует особых условий для замешивания на стадии (3). В основном условия замешивания могут включать в себя следующие: температура замешивания 20-50°C, время замешивания-20-90 мин. Оптимальной температурой замешивания является 25-45°C, время замешивания-25-45 мин.

Настоящее изобретение также включает этапы формования, сушки и прокаливания после замешивания на стадии (3). Способы формования, сушки и прокаливания могут быть осуществлены с использованием способов, хорошо известных в данной области.

Условия сушки на стадии (3) в настоящем изобретении такие же, как при сушке цеолитового молекулярного сита Н-типа. В частности, температура сушки может составлять от 50 до 250°C, оптимальная температура составляет 100-200°C, время сушки может составлять 12-120 ч, оптимальное время составляет 24-96 ч.

Условия прокаливания на стадии (3) согласно настоящему изобретению такие же, как условия прокаливания при приготовлении цеолитового молекулярного сита Н-типа.

Например, температура прокаливания может составлять 500-750°C, предпочтительно 500-650°C, продолжительность прокаливания может составлять от 1 до 10 ч, предпочтительно 3-8 ч.

В настоящем изобретении нет особого ограничения для этапов дробления и просеивания на стадии (3) и можно использовать любой известный способ в данной области.

Кислота, используемая на стадии (3), конкретно не ограничена и включает в себя по меньшей мере одну из минеральных кислот (например, такую как, азотная кислота, соляная кислота, серная кислота и т.д.) или органических кислот (такую как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота,

щавелевая кислота и др.). Формовочную добавку также можно выбирать из сесбаниевого порошка, поливинилового спирта либо из полиэтиленгликоля.

Согласно способу по настоящему изобретению вид и количество цеолитового молекулярного сита Н-типа, молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, тип и количество носителя являются такими же, как описано выше, поэтому здесь повторно описываться не будут. Для предшественника носителя может быть выбран по меньшей мере один из алюмосолей, псевдобемита, кремнезолей и глины.

Во-вторых, в настоящем изобретении предложен способ получения катализатора для получения диметоксиэтана. Данный способ включает в себя соприкосновение вещества (а) и вещества (б) с катализатором данного изобретения или с катализатором, полученным в настоящем изобретении при этерификации. Здесь вещество (а) представлено этиленгликолем и/или 2-метоксиэтанолом, реагент (б) представляет собой метанол и/или метиловый эфир.

Согласно настоящему изобретению не предъявляется никаких особых ограничений для молярного соотношения вещества (б) к веществу (а), например молярное соотношение вещества (б) к веществу (а) может варьироваться от 1-20:1, предпочтительно 1-10:1, наиболее предпочтительно 4-8:1.

Согласно настоящему изобретению для вышеуказанного сырья используются не только этиленгликоль и метанол, но также возможно заменить часть гликоля на 2-метоксиэтанол в продукте реакции. Кроме того, поскольку метанол является избыточным сырьем, большая часть метанола превращается в метиловый эфир в процессе реакции. Поэтому часть метанола повторно заменяется в качестве сырья побочным продуктом метилового эфира, что очень выгодно для повторного использования побочных продуктов.

Согласно настоящему изобретению условия соприкосновения вещества (а) и вещества (б) с катализатором не ограничены. Например, условия соприкосновения могут включать в себя температуру соприкосновения 100-400°C, давление соприкосновения 1,0-10,0 МПа, при этом общая массовая объемная скорость вещества (а) и вещества (б) составляет 0,05-15 ч⁻¹. С точки зрения конверсии реакции и селективности диметоксиэтана предпочтительно температура соприкосновения составляет 140-180°C, давление соприкосновения составляет 3,0-7,0 МПа, общая массовая объемная скорость вещества (а) и вещества (б) составляет 0,5-10 ч⁻¹.

Согласно способу получения диметоксиэтана по настоящему изобретению форма соприкосновения реактора конкретно не ограничена, реактор может представлять собой комбинацию из следующих реакторов: реактор с неподвижным слоем, реактор с суспензионным слоем, реактор периодического действия, реактор с псевдооживленным слоем, реактор с подвижным слоем и монолитный реактор. В настоящем изобретении используется монолитный реактор - реактор, который использует монолитный катализатор из единого монолита, причем предпочтительным реактором является реактор с неподвижным слоем.

Другим аспектом изобретения является применение диметоксиэтанового катализатора в способе получения диметоксиэтана.

Ниже настоящее изобретение подробно описано с помощью сравнительных примеров, однако рамки применения данного изобретения не ограничиваются этими примерами.

Примеры

В настоящем изобретении проводится анализ каждого компонента в системе с помощью газовой хроматографии и количественного определения с помощью способа прямого приведения к единице может быть выполнено путем обращения к предшествующему уровню техники, на основе которого рассчитывается степень превращения реагентов, выход и селективность продукта, а также другие показатели оценки.

Формула для расчета степени превращения этиленгликоля согласно настоящему изобретению приведена ниже:

$$X_{\text{этиленгликоль}} = \frac{\dot{G}_{\text{в исходном веществе}} - C_{\text{в продукте}} \dot{G}_j}{C_{\text{в исходном веществе}}} \times 100\%$$

где $C_{\text{в исходном веществе}}$ обозначает молярную концентрацию этиленгликоля в исходном веществе;

$C_{\text{в продукте}}$ обозначает молярную концентрацию этиленгликоля в продукте.

Формула для расчета селективности каждого компонента S_i в продукте выглядит следующим образом:

$$S_i = \frac{n_i \times M_i}{\sum n_i \times M_i - n_{\text{в исходном веществе}} \times M_{\text{метоксиэтанол}}} \times 100\%$$

$$S_{\text{метоксиэтанол}} = \frac{(n_{\text{в продукте}} - n_{\text{в исходном веществе}}) \times M_{\text{метоксиэтанол}}}{\sum n_i \times M_i - n_{\text{в исходном веществе}} \times M_{\text{метоксиэтанол}}} \times 100\%$$

где $n_{\text{в исходном веществе}}$ обозначает количество молей 2-метоксиэтанола в исходном веществе;

$n_{\text{в продукте}}$ обозначает количество молей 2-метоксиэтанола в продукте;

$M_{\text{метоксиэтанол}}$ обозначает молекулярную массу 2-метоксиэтанола;

n_i обозначает количество молей компонентов (включая 2-метоксиэтанол, диметоксиэтан, этиленгликоль, диоксиполиэтиленовый эфир);

M_i обозначает молекулярную массу компонентов.

Пример 1.

Этот пример предназначен для пояснения способа получения катализатора согласно настоящему изобретению.

(1) Получение цеолитового молекулярного сита FERH-типа.

4,91 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ растворяли в деионизованной воде объемом 480 мл, добавляли 88,0 г пиридина и 384 г жидкого стекла (содержание SiO_2 28,8% по массе), добавляли 68,8 г Na_2SO_4 и смесь тщательно и интенсивно перемешивали, добавляли 38 г концентрированной 98% серной кислоты, далее добавляли 5,0 г затравочных кристаллов из цеолитового молекулярного сита FER с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 250, и перемешивали в течение 30 мин, в результате чего получали однородную гелеобразную смесь. Вышеуказанную смесь переносили в автоклав из нержавеющей стали, облицованный прокладкой из политетрафтороэтилена, кристаллизовали при 150°C в течение 72 ч, отфильтровывали и твердое вещество, полученное после фильтрации, промывали 2-4 раза деионизованной водой до тех пор, пока pH раствора не составил 8-9. Затем проводили сушку при 120°C в течение 12 ч и прокаливали при 550°C в течение 5 ч. В итоге получили 105,0 г цеолитового молекулярного сита FER Na-типа, имеющего молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 , равное 250.

Полученные 105 г цеолитового молекулярного сита FER Na-типа подвергали ионному обмену раствором NH_4NO_3 1000 мл 1 моль/л при 25°C в течение 240 мин, затем отфильтровывали, 3 раза промывали деионизованной водой, высушивали при 120°C в течение 3 ч и затем прокаливали при 550°C. Через 5 ч процессы ионного обмена, сушки и прокаливания повторяли три раза, в результате получили цеолитовое молекулярное сито FER H-типа, имеющее молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 , равное 250.

(2) Получение модифицированного никелем цеолитового молекулярного сита FER.

5,0 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 500 мл деионизованной воды, добавляли 100 г цеолитового молекулярного сита FER H-типа, полученного ранее, перемешивали при 60°C в течение 4 ч, затем отфильтровывали, промывали деионизованной водой и снова отфильтровывали. После этого высушивали в печи при 120°C в течение 12 ч и прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 5 ч. В результате получали модифицированное цеолитовое молекулярное сито Ni-FER.

(3) Получение катализатора.

В 70 г цеолитового молекулярного сита Ni-FER, приготовленного ранее, 45 г псевдобемита (с массовым содержанием Al_2O_3 67%), 5 г сесбаниевого порошка и 60 мл H_2O добавляли 5 г концентрированной азотной кислоты и замешивали при 25°C в течение 30 мин, прессовали при помощи пресс-формы диаметром 3,0 мм, сушили, помещали в печь при 120°C на 12 ч, затем прокаливали в муфельной печи при 550°C в атмосфере воздуха в течение 5 ч. После чего его измельчали, просеивали и получали твердые частицы катализатора с диаметром частицы 0,75-1,17 мм.

При пересчете от общей массы полученного катализатора, в катализаторе содержится 70% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 250 и 30% Al_2O_3 по массе.

Пример 2.

В этом примере реакцию проводили при одинаковых условиях, таких же, как и в примере 1, за исключением того, что вместо цеолитового молекулярного сита FER H-типа использовали молекулярное сито β -цеолита H-типа (CP811C-300 компании Zeolyst, SiO_2/Al_2O_3 , равное 300).

Пример 3.

В этом примере использовали те же экспериментальные условия, как и в примере 1, за исключением того, что вместо молекулярного сита цеолита FER H-типа использовали молекулярное сито ZSM-5 H-типа (CBV28014, SiO_2/Al_2O_3 , равное 280, компании Zeolyst).

Пример 4.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, за исключением того, что на стадии (1) количество $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ составило 8,18 г, с другой стороны, молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 и затравочного кристалла цеолитового молекулярного сита FER стало 150, в полученном цеолитовом молекулярном сите FER Na-типа молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 равно 150.

Пример 5.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, с тем лишь отличием, что на стадии (1) количество $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ составило 6,14 г, молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 и затравочного кристалла цеолитового молекулярного сита FER составило 200, в полученном цеолитовом молекулярном сите FER Na-типа молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 было равно 200.

Пример 6.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, с тем лишь отличием, что на стадии (1) количество $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ составило 4,09 г, молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 и затравочного кристалла цеолитового молекулярного сита FER составило 300, в полученном цеолитовом

молекулярном сите FER Na-типа молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ было равно 300.

Пример 7.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что 5,0 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ заменен на 5,5 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пример 8.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что 5,0 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было заменен на 5,0 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пример 9.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что вместо 5,0 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовали 5,0 г $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Пример 10.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что вместо псевдобемита использовали кремнезоль производства японской промышленной компании ColloidalSillica, в котором содержание SiO_2 составляет 30%.

В полученном катализаторе содержится 70% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 250, и 30% SiO_2 по массе.

Пример 11.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что псевдобемит был заменен глиной (производства Гуандунской компании Fullers earth).

В полученном катализаторе содержится 70% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 250, и 30% по массе смеси оксида алюминия с оксидом кремния.

Пример 12.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что в процессе формирования цеолитовое молекулярное сито Ni-FER составило 50 г, псевдобемит - 75 г.

При пересчете от общей массы полученного катализатора в данном катализаторе содержится 50% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 250, и 50% Al_2O_3 по массе.

Пример 13.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что в процессе формирования цеолитовое молекулярное сито Ni-FER составило 60 г, псевдобемит - 60 г.

При пересчете от общей массы полученного катализатора, в данном катализаторе содержится 60% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 250, и 40% Al_2O_3 по массе.

Пример 14.

В этом примере использовали те же условия эксперимента, как и в примере 1, отличие состоит лишь в том, что в процессе формирования масса цеолитового молекулярного сита Ni-FER составило 80 г, псевдобемита - 30 г.

При пересчете от общей массы полученного катализатора, в данном катализаторе содержится 80% по массе цеолитового молекулярного сита Ni-FER с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 250, и 20% Al_2O_3 по массе.

Сравнительный пример 1.

Данный сравнительный пример проводили при одинаковых условиях эксперимента, таких же, как и в примере 1, с тем лишь отличием, что цеолитовое молекулярное сито FERH-типа (от CBV21A компании Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное 20) заменили на морденитовое молекулярное сито H-типа.

Сравнительный пример 2.

Данный сравнительный пример проводили при одинаковых условиях эксперимента, таких же, как и в примере 1, с тем лишь отличием, что в цеолитовом молекулярном сите FER молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 100 (HSZ-770NAA от компании Дун Цао), и было заменено 5,0 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 5,00 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Пример применения 1

Данный пример применения предназначен для объяснения получения диметоксиэтана реакцией этиленгликоля и/или 2-метоксиэтанола с метанолом и/или метиловым эфиром при использовании катализатора по настоящему изобретению.

В кварцевый трубчатый реактор с внутренним диаметром 10 мм загрузили 2,0 г катализатора, полученного в примере 1, и ввели смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля с молярным соотношением 4:2:0,3:0,7 при массовой объемной скорости $1,2 \text{ ч}^{-1}$, давлении 5,0 МПа, и реакция протекала при температуре 165°C .

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Примеры применения 2-14.

Повторяли пример применения 1, за исключением того, что используемый катализатор заменяли на катализатор, полученный в примерах 2-14 соответственно.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Сравнительные примеры применения 1-2.

Повторяли пример применения 1, за исключением того, что используемый катализатор заменяли на катализаторы, полученные в сравнительных примерах 1 и 2 соответственно.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Сравнительный пример применения 3.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что используемый катализатор заменяли на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Сравнительный пример применения 4.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что используемый катализатор заменяли на смолу фторсульфоновой кислоты Н-типа.

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Пример применения 15.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что исходное вещество реакции заменяли на смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля с молярным соотношением 0:6:0:1.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Пример применения 16.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что исходное вещество реакции заменяли на смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля с молярным соотношением 4:2:0:1.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Пример применения 17.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что исходное вещество реакции заменяли на смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля с молярным соотношением 6:0:0.3:0.7.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Пример применения 18.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что исходное вещество реакции заменяли на смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля с молярным соотношением 6:0:0:1.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Примеры применения 19-22.

Повторяли пример применения 1, с тем лишь отличием, что температура была изменена на 150, 155, 160 и 170°C соответственно.

Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Примеры применения 23-28.

Повторяли пример применения 1, за исключением того, что давление было изменено на 0,1, 3,0, 4,0, 4,5, 5,5 и 6,0 МПа соответственно.

Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Примеры применения 29-31.

Повторяли пример применения 1 с тем лишь отличием, что массовую объемную скорость изменяли на 0,8, 2,4 и 5,6 ч⁻¹ соответственно.

Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Таблица 1

Влияние состава катализатора на реакцию синтеза диметоксиэтана

Применение	Применяемый катализатор	Целитовое моль. соотношение	Молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Металл	Носитель и его содержание, %	Степень превращения этиленгликоля (%)	Селективность 2-метоксиэтанола (в % по массе)	Селективность диметоксиэтана (в % по массе)	Селективность диоксида (в % по массе)	Селективность полилового эфира (в % по массе)
Пример применения 1	Пример 1	FER	250	Ni	Al_2O_3 , 30	74.23	24.49	74.91	0.0	0.6
Пример применения 2	Пример 2	β	300	Ni	Al_2O_3 , 30	64.89	48.97	43.86	0.78	6.39
Пример применения 3	Пример 3	ZSM-5	280	Ni	Al_2O_3 , 30	60.25	44.31	48.58	1.24	5.87
Пример применения 4	Пример 4	FER	150	Ni	Al_2O_3 , 30	83.19	27.34	64.74	0.1	7.82
Пример применения 5	Пример 5	FER	200	Ni	Al_2O_3 , 30	77.56	27.48	68.85	0.1	3.57
Пример применения 6	Пример 6	FER	300	Ni	Al_2O_3 , 30	57.39	44.46	52.14	0.0	0.34
Пример применения 7	Пример 7	FER	250	Fe	Al_2O_3 , 30	79.26	47.58	40.09	0.12	12.21
Пример применения 8	Пример 8	FER	250	Zn	Al_2O_3 , 30	67.75	60.50	37.61	0.37	1.52
Пример применения 9	Пример 9	FER	250	Zr	Al_2O_3 , 30	69.62	32.84	66.28	0.0	0.88
Пример применения 10	Пример 10	FER	250	Ni	SiO_2 , 30	61.83	54.46	44.98	0.0	0.56
Пример применения 11	Пример 11	FER	250	Ni	Al_2O_3 - SiO_2 , 30	67.12	51.87	47.29	0.0	0.84
Пример применения 12	Пример 12	FER	250	Ni	Al_2O_3 , 50	47.86	62.04	39.67	0.0	0.01
Пример применения 13	Пример 13	FER	250	Ni	Al_2O_3 , 40	62.04	41.57	58.13	0	0.03
Пример применения 14	Пример 14	FER	250	Ni	Al_2O_3 , 20	80.81	15.37	83.76	0	0.87
Сравнительный пример применения 1	Сравнительный пример 1	морденит	20	Ni	Al_2O_3 , 30	19.57	82.94	13.25	1.23	2.58
Сравнительный пример применения 2	Сравнительный пример 2	FER	100	Ca	Al_2O_3 , 30	87.34	75.33	21.68	0	2.99
Сравнительный пример применения 3	γ - Al_2O_3					30.42	83.51	5.84	7.48	3.17
Сравнительный пример применения 4	Смола фторсульфоновой кислоты H-типа					90.07	44.25	34.62	13.32	7.81

Условия реакции: температура реакции составляет 165°C, давление составляет 5,0 МПа, реагент представляет собой смесь метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля в молярном соотношении 4:2:0,3:0,7, масса катализатора 2,0 г, массовая объемная скорость исходного реагента составляет 1,2 ч⁻¹.

Таблица 2

Влияние состава реагента на реакцию синтеза диметоксиэтана

Пример применения	Молярное соотношение метилового эфира/метанола/2-метоксиэтанола/этиленгликоля в реагенте	Степень превращения этиленгликоля (%)	Селективность 2-метоксиэтанола (в % по массе)	Селективность диметоксиэтана (в % по массе)	Селективность диоксида (в % по массе)	Селективность полилового эфира (в % по массе)
15	0/6/0/1	63.75	68.35	30.27	0	1.38
16	4/2/0/1	67.81	58.48	40.27	0	1.25
17	6/0/0,3/0,7	72.39	38.36	60.95	0	0.69
18	6/0/0/1	68.42	58.94	39.28	0	1.78

Условия реакции: температура реакции 165°C, давление реакции 5,0 МПа, масса катализатора 2,0 г, массовая объемная скорость реагента 1,2 ч⁻¹.

Таблица 3

Влияние условий реакции на реакцию синтеза диметоксиэтана

Пример применения	Температура реакции/°С	Давление реакции /МПа	Массовая объемная скорость г/г.ч	Степень превращения этиленгликоля (%)	Селективность 2-метоксиэтанола (в % по массе)	Селективность Диметоксиэтана (в % по массе)	Селективность диоксиана (в % по массе)	Селективность полноразового эфира (в % по массе)
19	150	5.0	1.2	40.17	51.06	48.63	0.0	0.31
20	155	5.0	1.2	51.66	40.49	58.47	0.0	0.74
21	160	5.0	1.2	63.25	31.78	67.58	1.1	0.64
22	170	5.0	1.2	83.94	15.84	83.39	0.0	0.76
23	165	0.1	1.2	53.52	34.26	18.39	7.82	39.53
24	165	3.0	1.2	51.67	40.79	45.82	1.13	12.26
25	165	4.0	1.2	69.74	31.88	62.53	0.05	4.26
26	165	4.5	1.2	74.23	24.49	74.91	0.0	0.6
27	165	5.5	1.2	74.37	25.27	74.20	0.0	0.53
28	165	6.0	1.2	73.88	23.21	76.17	0.0	0.63
29	165	5.0	0.8	81.81	9.77	89.26	0.0	0.97
30	165	5.0	2.4	51.83	43.31	56.24	0.0	0.45
31	165	5.0	5.6	27.28	78.43	21.47	0.0	0.1

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для получения 1,2-диметоксиэтана, в котором массовая доля компонентов составляет:

а) 20-90% модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитового молекулярного сита с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 120-350; массовая доля металла и/или его оксида составляет 0,01-5%; причем металл выбирают из Ni и Zr; и

б) 10-80% носителя; при этом сумма массовых долей компонентов равна 100%.

2. Катализатор по п.1, в котором массовая доля модифицированного металлом и/или его оксидом цеолитового молекулярного сита составляет предпочтительно 30-85%, более предпочтительно 40-80%, молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет предпочтительно 140-320, более предпочтительно 150-300; массовая доля металла и/или его оксида составляет предпочтительно 0,1-3%; массовая доля носителя составляет предпочтительно 15-70%, более предпочтительно 20-60%.

3. Катализатор по п.1, в котором указанное цеолитовое молекулярное сито выбирают из USY, FER, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, MCM-22 и β -цеолита; предпочтительно выбирают ZSM-5, FER или β -цеолит, наиболее предпочтительно выбирают FER и β -цеолит, наиболее предпочтительным является цеолитовое молекулярное сито FER.

4. Катализатор по любому из пп.1-3, в котором носитель выбирают из оксида алюминия либо из диоксида кремния.

5. Способ получения катализатора по любому из пп.1-4, включающий следующие стадии:

1) получение цеолитового молекулярного сита H-типа, имеющего молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 120 до 350;

2) после соприкосновения водного раствора водорастворимой соли металла с цеолитовым молекулярным ситом на стадии (1) проводят фильтрацию, промывку, сушку и прокаливание, в результате чего получают модифицированное цеолитовое молекулярное сито, при этом указанный выше металл выбирают из Ni и Zr;

3) модифицированное цеолитовое молекулярное сито, полученное на стадии (2), смешивают с носителем или предшественником носителя, формовочной добавкой, водой и кислотой, а затем формуют, сушат и прокаливают с последующим дроблением и просеиванием, в результате чего получают твердые частицы.

6. Способ по п.5, в котором на стадии (1) получают цеолитовое молекулярное сито H-типа, имеющее молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ предпочтительно от 140 до 320, более предпочтительно от 150 до 300.

7. Способ по п.5 или 6, в котором указанный носитель выбирают из одного из видов оксида алюминия и диоксида кремния; указанный предшественник носителя выбирают из одного из видов алюмосилей, псевдобемита, кремнезолей и глины; формовочную добавку выбирают из сесбаниевого порошка, поливинилового спирта либо из полиэтиленгликоля.

8. Способ по любому из пп.5-7, в котором водорастворимую соль выбирают из нитратов, карбонатов, гидрохлоридов, фосфатов и фосфитов металла.

9. Способ получения диметоксиэтана, включающий соприкосновение реагента (а) и реагента (б) с катализатором по любому из пп.1-4 в условиях этерификации, где реагент (а) представляет собой этиленгликоль и/или метоксиэтанол, а реагент (б) представляет собой метанол и/или метиловый эфир.

10. Способ по п.9, в котором молярное соотношение реагента (б) к реагенту (а) составляет 0,1-20:1,

предпочтительно 1-10:1, наиболее предпочтительно 4-8:1.

11. Способ по п.9 или 10, в котором условия этерификации включают температуру соприкосновения 100-400°C, давление соприкосновения 1,0-10,0 МПа и общую массовую объемную скорость реагента (а) и реагента (б) 0,05-15 ч⁻¹, предпочтительная температура соприкосновения составляет 140-180°C, предпочтительное давление соприкосновения составляет 3,0-7,0 МПа, а предпочтительная общая массовая объемная скорость реагента (а) и реагента (б) составляет 0,5-10 ч⁻¹.

12. Применение катализатора по любому из пп.1-4 в способе получения диметоксиэтана по пп.9-11.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
