(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 041450 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.26

(21) Номер заявки
202090102

(22) Дата подачи заявки
2018.06.08

(51) Int. Cl. ***C07C 43/13*** (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)

(54) ОДНОЭТАПНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА ИЗ ОКСАЛАТА

(31) **201710468623.5**
(32) **2017.06.20**
(33) **CN**
(43) **2020.05.19**
(86) **PCT/CN2018/090450**
(87) **WO 2018/233498 2018.12.27**

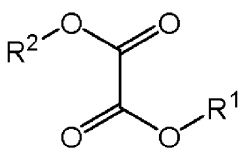
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЙКЕМ ТЕКНОЛОДЖИ КО., ЛТД (JP)

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

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

(56) CN-A-103566949
CN-A-105585455
CN-A-102649094
CN-A-102649081
CN-A-105585459
CN-A-103212288
IN-I3-201401104
CN-A-105776494
SHELEF, M. et al., "NO_2 Formation over Cu-ZSM-5 and the Selective Catalytic Reduction of NO" Catalysis Letters, Vol. 26, No. (3-4), 30 September 1994 (1994-09-30), pages 277-284, 1. Introduction
WICHTERLOVA, B. et al., "On the Cu Site in ZSM-5 Active in Decomposition of NO: Luminescence, FTIR Study, and Redox Properties" Journal of Catalysis, Vol. 169, No. (1), 01 July 1997 (1997-07-01), pages 194-202, and figure 6

(57) Изобретение относится к способу получения этиленгликолевого эфира из оксалата со следующей формулой (I) с помощью секций катализации, которые содержат: A) катализатор A на медной основе для гидрирования оксалата и B) катализатор B на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля. Секции катализации располагаются в следующем порядке: 1) катализатор A образует секцию A, а катализатор B образует секцию B, которая расположена ниже по потоку относительно секции A; 2) композитный катализатор получают физическим смешиванием гранулированного катализатора A и гранулированного катализатора B; 3) интегрированный катализатор получают путем формования смеси порошка катализатора A и порошка катализатора B, и/или 4) в случае когда катализатор A и катализатор B интегрированы в один катализатор, катализатор A является нанесенным катализатором, а катализатор B является носителем катализатора A. Молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 в катализаторе B 20-200. Данный способ осуществляется за один этап, технология проста, расходы на оборудование низки, эффективно снижены расходы на производство этиленгликолевого эфира и при этом конверсия оксалата и селективность по этиленгликолю высоки. Настоящее изобретение также включает способы получения катализаторов и их комбинирование.



(I)

041450 B1

041450 B1

Область техники

Данное изобретение относится к одноэтапному способу получения этиленгликолевого эфира из оксалата.

Существующий уровень техники

Этиленгликолевый эфир в основном включает в себя монометилгликолевый эфир, диметилгликолевый эфир, монометилдиэтиленгликолевый эфир, диметилдиэтиленгликолевый эфир и этиленгликолевый эфир, содержащий другую алкоксильную группу. Молекула этиленгликолевого эфира содержит как группу простого эфира, так и спиртовую группу, и обладает хорошей растворимостью в спирте и простом эфире, поэтому является отличным растворителем. Этиленгликолевый эфир широко применяется в разных областях, например, являясь хорошим растворителем для поверхностных покрытий, в основном применяется в лакокрасочной промышленности, в настоящее время расходы этиленгликолевого эфира превышают 28000 т.

Этиленгликолевый эфир применяется также и для получения экологически чистого топлива, в том числе

1) кислородсодержащее топливо: этиленгликолевый эфир добавляется в качестве кислородсодержащего компонента в дизельное топливо, что может значительно уменьшить количество выхлопных газов, особенно уменьшить образование сажи и тем самым снизить концентрацию выброса частиц PM2.5;

2) депрессорная присадка: температура замерзания этиленгликолевого эфира обычно ниже -60°C, добавление его к топливу может снизить температуру замерзания этого топлива, поэтому этиленгликолевый эфир применяется в качестве хорошего антифриза для топлива военных реактивных самолетов;

3) повышение цетанового числа: цетановое число диметилэтиленгликолевого эфира достигает 98, добавление этиленгликолевого эфира в топливо может повысить цетановое число.

В Китае потребление дизельного топлива в два раза превышает потребление бензина и в будущем потребление дизельного топлива будет только увеличиваться. Если считать коэффициент прироста в размере 15%, объем рынка топливных присадок вскоре достигнет более 25 млн т.

Гликолевые эфиры могут быть синтезированы различными методами, основные способы приведены ниже.

В настоящее время коммерческим способом получения таких эфиров является метод синтеза эфиров Williamson, при котором в качестве исходного сырья применяют этиленгликоль (EG) или монометилгликолевый эфир, в качестве реагента метилирования - метилхлорид, в качестве катализатора фазового переноса - краун-эфир, соль четвертичного аммония и т.д., и в результате реакции получают диметилгликолевый эфир. Недостатками этого метода является то, что катализатор дорогостоящий и не может быть утилизирован, кроме того, при использовании данного метода образуются еще водород и соль, что в некоторой степени довольно опасно.

В публикации заявки на патент в Китае № CN 103566949 A описан катализатор на медной основе, нанесенный на мезопористый диоксид циркония, который может непосредственно превращать диметилоксалат в этиленгликоль и монометилгликолевый эфир. Однако упомянутый продукт представляет собой оксиуксуснометиловый эфир. Он представляет собой промежуточный продукт гидрирования оксалата с получением этиленгликоля, а не монометилгликолевый эфир, образующийся в результате реакции этиленгликоля с метанолом.

PCT/CN 2015079691 раскрывает способ синтеза этиленгликолевого эфира на модифицированном катализаторе на основе молекулярного сита, с использованием этиленгликоля и низшего спирта в качестве сырья. Полученная степень превращения этиленгликоля составляет до 86,1%, селективность этиленгликолевого эфира составляет 99,6%, а стабильность катализатора при этом превышает 2000 ч. Преимущества этого метода: широкий ассортимент сырья, низкая цена и высокая степень превращения этиленгликоля, высокая селективность этиленгликолевого эфира, хорошая стабильность катализатора и достижение промышленного уровня получения этиленгликолевого эфира из этиленгликоля.

Китай - страна с низкими запасами нефти, газа и относительно богатыми угольными ресурсами, а этиленгликолевый эфир, полученный из угля (синтез-газ), будет привлекать все больше внимания. Этиленгликолевый эфир из угля имеет хорошие перспективы в плане получения прибыли и станет новым ярким событием в угольной химической промышленности.

Хотя катализатор, описанный в PCT/CN 2015/079691, может эффективно превращать этиленгликоль в этиленгликолевый эфир, он также относится к категории этиленгликолевых эфиров, получаемых из угля (синтез-газ), но сначала из синтез-газа в двух реакторах необходимо произвести этиленгликоль. Затем полученный продукт подвергают ректификационному разделению для получения этиленгликоля высокой чистоты, далее в другом реакторе проводится реакция этиленгликоля с метанолом с образованием этиленгликолевого эфира. Технологический процесс длительный, с использованием большого количества реакторов, а себестоимость при этом довольно высока, что не способствует широкому применению данного метода в коммерческом производстве. Если бы появилась возможность упростить технологический процесс, уменьшить количество реакторов и сократить расходы на производство этиленгликолевого эфира, то технология производства этиленгликолевого эфира из угля стала бы более привлекательной для внедрения на рынок.

В настоящее время промышленная технология получения этиленгликоля из угля уже усовершенствована. Процесс производства заключается в следующем: сначала синтез-газ поступает в первый реактор, где проводится реакция карбонилирования метанола с превращением в диметилоксалат (ДМО) с помощью катализатора Pd/Al_2O_3, во втором реакторе на катализаторе Cu/SiO_2 гидрируется диметилоксалат с образованием EG. Основным продуктом реакции во втором реакторе является EG, а также образуется большое количество побочного продукта - метанола. Полученный метанол и EG как раз и являются исходным сырьем для получения этиленгликолевого эфира. Если бы во втором реакторе диметилоксалат мог бы быть непосредственно превращен в этиленгликолевый эфир, то в технологии получения этиленгликоля из угля можно было бы исключить одно реакторное устройство и соответствующее устройство разделения, таким образом был бы сокращен технологический процесс получения этиленгликолевого эфира, что имеет большое значение для снижения расходов на производство этиленгликолевого эфира.

Краткое описание изобретения

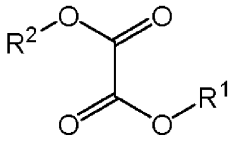
Принимая во внимание вышеизложенный существующий уровень техники, авторы настоящего изобретения провели обширные и углубленные исследования в области получения этиленгликолевого эфира из угля, чтобы найти способ получения этиленгликолевого эфира, который преодолеет вышеуказанные недостатки существующего уровня техники. Данный способ поможет упростить технологический процесс, уменьшить количество устройств и снизить расходы на производство этиленгликолевого эфира. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что для получения этиленгликолевого эфира реакцией гидрирования оксалата в реактор одновременно загружают катализатор на медной основе, выполняющий функцию гидрирования, и катализатор на основе цеолитного молекулярного сита, выполняющий функцию этерификации. Под действием композитного катализатора оксалат может быть непосредственно превращен в гликолевый эфир одностадийным методом, при этом достигается высокая степень превращения оксалата и высокая селективность этиленгликолевого эфира. Задача настоящего изобретения выполняется на основании изложенных результатов.

В связи с этим, целью настоящего изобретения является разработка технологически простого метода получения этиленгликолевого эфира одностадийным способом, с низкими затратами на оборудование, что поможет эффективно снизить стоимость производства этиленгликолевого эфира и при этом добиться высокой степени конверсии оксалата и высокой селективности этиленгликолевого эфира.

Другой целью настоящего изобретения является получение комбинированного катализатора, который обеспечит гидрирование оксалата и этерификацию этиленгликоля, как продукта гидрирования, за одну стадию, что значительно упростит технологический процесс получения этиленгликолевого эфира и уменьшит капиталовложения в оборудование, при этом удастся добиться высокой степени конверсии оксалата и высокой селективности этиленгликолевого эфира.

Техническое решение для достижения вышеуказанной цели настоящего изобретения может быть кратко описано следующим образом.

Способ получения этиленгликолевого эфира, использующий оксалат с формулой (I)



(I)

где R^1 и R^2 представляют собой независимо C_1-C_6- алкил и H, но R^1 и R^2 не могут одновременно быть H, при этом процесс осуществляется с помощью секций катализации, включающих катализатор A на основе меди для гидрирования оксалата и катализатор B на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля.

В одном аспекте настоящего изобретения R^1 и R^2 представляют собой независимо C_1-C_4 алкильную группу и H, но R^1 и R^2 не могут одновременно быть H, предпочтительно, чтобы выбранные R^1 и R^2, оба, представляли собой метил или один - метил, а другой - H.

При этом секции катализации имеют следующий вид:

1) катализатор A образует секцию A, а катализатор B образует секцию B, которая расположена ниже по потоку относительно секции A;

2) композитный катализатор получают физическим смешиванием гранулированного катализатора A и гранулированного катализатора B;

3) интегрированный катализатор получают путем формования смеси порошка катализатора A и порошка катализатора B, и/или

4) в случае, когда катализатор A и катализатор B интегрированы в один катализатор, катализатор A является нанесенным катализатором, а катализатор B является носителем катализатора A.

Катализатор B имеет молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 20-200, предпочтительно 20-120, а наилучшее 20-60.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения секции катализации располагаются в следующем

порядке: 1) катализатор А образует секцию А, катализатор В образует секцию В и находится ниже по потоку от секции А, а секция А и секция В находятся в контакте друг с другом или физически разделены.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения сочетание катализаторов, включающее катализатор А и катализатор В, как определено в пп.1-6, предпочтительно, когда катализатор А и катализатор В расположены отдельно.

При этом катализатор на медной основе представляет собой катализатор на носителе; в качестве предпочтительного носителя катализатора на медной основе из молекулярных сит выбирают один или несколько видов: диоксид кремния, мезопористый материал из чистого кремния, оксид алюминия, активированный уголь; предпочтительно диоксид кремния или чистый кремниевый мезопористый материал или их смесь, наиболее предпочтительно мезопористый материал из чистого кремния, такой как MCM-41 и/или SBA-15.

В другом аспекте настоящего изобретения катализатор на основе цеолитного молекулярного сита выбирают из молекулярного сита USY, ZSM-5, β-цеолита, Ferrierite. Предпочтительно выбирают молекулярное сито ZSM-5, более предпочтительно цеолитное молекулярное сито ZSM-5 с молярным отношением SiO_2/Al_2O_3 20-60.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения секции катализации имеют первый вид, т.е. катализатор А образует секцию А, катализатор В образует секцию В и находится ниже по потоку от секции А, носителем катализатора А на медной основе выбран мезопористый материал из чистого кремния, такой как MCM-41 и/или SBA-15, а катализатор В представляет собой цеолитное молекулярное сито ZSM-5, предпочтительно имеющее молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 20-60.

В одном аспекте настоящего изобретения весовое соотношение катализатора на медной основе к катализатору на основе цеолитного молекулярного сита составляет от 0,15:1 до 6:1, предпочтительно от 0,2:1 до 2:1, наиболее предпочтительно от 1:2 до 2:1.

В другом аспекте молярное соотношение водорода к оксалату составляет 30:1-300:1, предпочтительно 50:1-200:1, наиболее предпочтительно 80:1-150:1.

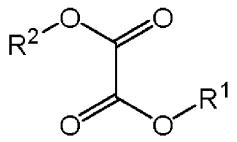
Еще в одном аспекте температура контакта оксалата с катализатором А и катализатором В составляет от 100 до 200°С, предпочтительно от 130 до 200°С, наиболее предпочтительно от 170 до 200°С.

Дополнительно давление при контактировании оксалата с катализатором А и катализатором В составляет от 0,1 до 6,0 МПа, предпочтительно от 3,0 до 6,0 МПа, наиболее предпочтительно от 5,0 до 6,0 МПа.

Еще в одном аспекте настоящего изобретения объемная скорость оксалата составляет от 0,5 до 5,0 $ч^{-1}$, предпочтительно от 0,5 до 3,0 $ч^{-1}$, наиболее предпочтительно от 0,5 до 2,0 $ч^{-1}$.

Подробное описание реализации способа

Согласно аспекту настоящего изобретения предложен способ получения этиленгликолевого эфира из оксалата со следующей формулой (I)



(I),

где R^1 и R^2 представляют собой алкил C_1-C_6 и H, но R^1 и R^2 не являются одновременно H, при этом процесс осуществляется с помощью секций катализации, и секции катализации содержат катализатор А на медной основе для гидрирования оксалата, и катализатор В на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля.

При этом секции катализации имеют следующий вид:

1) катализатор А образует секцию А, а катализатор В образует секцию В, которая расположена ниже по потоку относительно секции А;

2) композитный катализатор получают физическим смешиванием гранулированного катализатора А и гранулированного катализатора В;

3) интегрированный катализатор получают путем формования смеси порошка катализатора А и порошка катализатора В, и/или

4) в случае, когда катализатор А и катализатор В интегрированы в один катализатор, катализатор А является нанесенным катализатором, а катализатор В является носителем катализатора А.

При этом молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 в катализаторе В составляет 20-200.

Что касается оксалата с формулой (I), то он является сложным алкиловым эфиром, который может представлять собой либо моно-C_1-C_6-алкилоксалат, либо ди-C_1-C_6-алкилоксалат. Предпочтительно, чтобы R^1 и R^2 представляли собой алкил C_1-C_4 и H, но при этом R^1 и R^2 не являлись одновременно H. В качестве оксалата с формулой (I) предпочтительно выбирать монометилоксалат и/или диметилоксалат.

В методе настоящего изобретения оксалат с формулой (I) подвергается реакции гидрирования под действием катализатора на медной основе с образованием этиленгликоля и C_1-C_6-алкилового спирта,

конечно, при этом еще могут образовываться другие побочные продукты, например оксиуксусно-C_1-C_6-алкиловый эфир (например, оксиуксусно-алкилового эфира), C_1-C_6-алкилоксиацетат (например, метилметоксиацетат). Этиленгликоль и C_1-C_6-алкиловый спирт, полученные в результате реакции гидрирования, затем этерифицируют под действием катализатора на основе молекулярного сита, используемого для этерификации этиленгликоля с образованием этиленгликолевого эфира. Этиленгликолевый эфир является желаемым продуктом, он включает в себя этиленгликольмоно-C_1-C_6-алкиловый эфир, этиленгликоль-ди-C_1-C_6-алкиловый эфир, диэтиленгликоль-моно-C_1-C_6-алкиловый эфир, диэтиленгликоль-ди-C_1-C_6-алкиловые эфиры и т.п. Желательно получить этиленгликоль-моно-C_1-C_6-алкильные эфиры, этиленгликоль-ди-C_1-C_6-алкиловые эфиры, например этиленгликоль-моно-C_1-C_4-алкильный эфир, этиленгликоль-ди-C_1-C_4-алкиловый эфир, особенно предпочтительными гликолевыми простыми эфирами являются монометлигликолевый эфир и диметилгликолевый эфир.

В оптимальных условиях применения настоящего изобретения R^1 и R^2 представляют собой метил, или один метил, а другой H. Таким образом, этиленгликолевый эфир представляет собой монометилгликолевый эфир и/или диметилгликолевый эфир.

В качестве катализатора на медной основе для гидрирования оксалата применяется любой катализатор на медной основе, в котором активный компонент гидрирования способен катализировать образование этиленгликоля и соответствующего алкилового спирта. Данный катализатор обычно является нанесенным катализатором. В качестве носителя катализатора предпочтительно использовать одно из следующих молекулярных сит: диоксид кремния, мезопористый материал из чистого кремния (например, MCM-41, SBA-15), оксид алюминия, активированный уголь, при этом более предпочтительно выбирать катализатор на основе молекулярного сита из диоксида кремния, мезопористого материала из чистого кремния, активированного угля, предпочтительно выбирать диоксид кремния, мезопористый материал из чистого кремния или их смесь, а наиболее предпочтительно мезопористый материал из чистого кремния, такой как MCM-41 и/или SBA-15. Приготовление нанесенного катализатора на медной основе этим не ограничивается, и такой катализатор получают методом, включающим следующие этапы (1)-(5).

(1) Носитель растворяют в деионизированной воде и с помощью водного аммиака доводят pH до 6,0-8,0, предпочтительно до 6,5-7,5, чтобы получить предшественник носителя. На этом этапе концентрация водного аммиака, используемого для регулирования pH, не ограничена и предпочтительно выбирается от 10 до 25 мас.%, наиболее предпочтительно от 20 до 25 мас.%. При растворении носителя в деионизированной воде температура растворения не ограничена и обычно выбирается в пределах от комнатной до 60°C, предпочтительно выбирается комнатная температура. Для ускорения растворения проводят перемешивание.

(2) Растворяют водорастворимую соль меди в водном аммиаке с получением медно-аммиачного раствора. Упомянутая водорастворимая соль меди может представлять собой нитрат меди, сульфат меди, хлорид меди или их смесь, предпочтительно выбирать нитрат меди. Концентрация водного аммиака, используемого на этом этапе, не ограничена, предпочтительно выбирать концентрацию от 10 до 25 мас.%, наиболее предпочтительно от 20 до 25 мас.%. При растворении водорастворимой соли меди в водном аммиаке температура не ограничена и обычно выбирается в пределах от комнатной до 60°C, предпочтительным является выбор комнатной температуры. Аммиачную воду добавляют в таком количестве, чтобы молярное соотношение меди к аммиаку в полученном медно-аммиачном растворе составляло 50-150, предпочтительно 70-110.

(3) Смешивают предшественник носителя, полученный на этапе (1), с медно-аммиачным раствором, полученным на этапе (2), выдерживают и выпаривают до образования вязкой массы. Температура, при которой происходит смешивание предшественника носителя с медно-аммиачным раствором, конкретно не ограничена, обычно принято проводить такое смешивание при комнатной температуре. С целью ускорения смешивания предшественника носителя с медно-аммиачным раствором обычно проводят перемешивание, скорость перемешивания обычно составляет от 400 до 800 об/мин, а время перемешивания обычно составляет от 15 до 60 мин. Затем температуру повышают до 45-80°C, предпочтительно до 55-65°C и продолжают перемешивать в течение 12-100 ч, предпочтительно 36-60 ч для созревания полученной смеси. После завершения созревания аммиак выпаривают при температуре от 55 до 100°C, предпочтительно от 60 до 90°C, наиболее предпочтительно от 65 до 85°C. Выпаривание аммиака лучше всего проводить одновременно с перемешиванием, при этом скорость перемешивания обычно составляет от 200 до 400 об/мин. После выпаривания аммиака получается вязкая масса.

(4) Проводится первая сушка вязкой массы, полученной на этапе (3), обычно сушку проводят при температуре от 60 до 120°C, оптимально от 70 до 90°C. Время первой сушки обычно составляет от 12 до 48 ч, предпочтительно от 18 до 36 ч. После первой сушки получают высушенное вещество.

(5) Высушенное вещество, полученное на этапе (4), промывают деионизированной водой, затем проводят вторую сушку, формовку и обжиг. Промывка предпочтительно проводится до тех пор, пока промывочная жидкость не станет нейтральной. Вторую сушку обычно проводят при температуре от 80 до 180°C, предпочтительно от 100 до 150°C. Время второй сушки обычно составляет от 1 до 4 ч, предпочтительно от 2 до 3 ч. После второй сушки полученное высушенное вещество формуют. Обжиг после формования обычно проводят при температуре от 250 до 450°C, предпочтительно от 280 до 350°C. Время

обжига обычно составляет от 1 до 10 ч, предпочтительно от 2 до 6 ч. После обжига получен нанесенный катализатор гидрирования на медной основе.

В настоящем изобретении относительно общей массы нанесенного катализатора на медной основе содержание меди в пересчете на элементарную медь обычно составляет от 5 до 35 мас.%, предпочтительно от 10 до 30 мас.%.

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения применяют нанесенный катализатор на медной основе с удельной площадью поверхности от 200 до 400 $м^2/г$ и объемом пор от 0,2 до 0,8 $см^3/г$.

В методе настоящего изобретения в дополнение к катализатору на медной основе для гидрирования оксалата необходимо использовать катализатор на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля. Молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 в катализаторе на основе цеолитного молекулярного сита обычно составляет 20-200, предпочтительно 20-120, наиболее предпочтительно 20-60.

В качестве цеолитного молекулярного сита, используемого в настоящем изобретении, может быть взят любой катализатор на основе цеолитного молекулярного сита, известный специалистам в данной области техники, подходящий для этерификации этиленгликоля с алкиловым спиртом. В настоящем изобретении в качестве катализатора на основе цеолитного молекулярного сита выбирается USY, ZSM-5, β-молекулярное сито или Ferrierite-молекулярное сито, предпочтительно выбирать ZSM-5, β-молекулярное сито и Ferrierite-молекулярное сито, более предпочтительно выбирать молекулярное сито ZSM-5 и/или Ferrierite-молекулярное сито, наиболее предпочтительно молекулярное сито ZSM-5. Когда выбрано молекулярное сито ZSM-5 в качестве катализатора на основе цеолитного молекулярного сита, предпочтительно выбирать молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 в пределах 20-60.

Настоящее изобретение не предъявляет особых требований к источнику цеолитного молекулярного сита, его можно купить на рынке, а также можно приготовить с помощью любых способов, известных из уровня техники, например, методом гидротермального синтеза. С информацией о данном методе синтеза можно ознакомиться в PCT/CN2015/079691. Например, имеющиеся в продаже молекулярные сита Na-типа или аммониевого типа подвергаются аммиачному обмену и/или обжигу с образованием молекулярных сит H-типа.

В самом предпочтительном варианте применения настоящего изобретения катализатор A представляет собой нанесенный катализатор на медной основе, его носитель представляет собой мезопористый материал из чистого кремния, такой как MCM-41 и/или SBA-15, и катализатор B представляет собой цеолитное молекулярное сито ZSM-5, предпочтительно цеолитное молекулярное сито ZSM-5 с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 от 20 до 60.

В настоящем изобретении соотношение количества используемого катализатора на медной основе к катализатору на основе цеолитного молекулярного сита может варьироваться в широком диапазоне. Обычно массовое соотношение катализатора на медной основе к катализатору на основе цеолитного молекулярного сита составляет от 0,15:1 до 6:1, предпочтительно является соотношение от 0,2:1 до 2:1, наиболее предпочтительно от 1:2 до 2:1.

С целью осуществления как реакции гидрирования оксалата, так и этерификации этиленгликоля в качестве продукта гидрирования за один этап, в соответствии с настоящим изобретением необходимо установить катализатор на медной основе и катализатор на основе цеолитного молекулярного сита. В настоящем изобретении секция катализирования имеет следующий вид:

1) катализатор A образует секцию A, а катализатор B образует секцию B, которая расположена ниже по потоку относительно секции A;

2) композитный катализатор получают физическим смешиванием гранулированного катализатора A и гранулированного катализатора B;

3) интегрированный катализатор получают формованием смеси порошка катализатора A и порошка катализатора B, и/или

4) в случае, когда катализатор A и катализатор B интегрированы в один катализатор, катализатор A является нанесенным катализатором, а катализатор B является носителем катализатора A.

При использовании варианта 1) гранулы катализатора на медной основе и гранулы катализатора на основе цеолитного молекулярного сита отдельно помещают в реактор, при этом катализатор на основе цеолитного молекулярного сита расположен ниже по потоку относительно катализатора на медной основе (секция A). Секция A может как соприкасаться с секцией B, так и физически отделяться.

При использовании варианта 2), гранулы катализатора A и гранулы катализатора B подготавливаются путем обжига, дробления и просеивания, а также смешиваются вместе в определенном соотношении для получения композитного катализатора.

При использовании варианта 3), обычно катализатор A в виде порошка смешивают с катализатором B в виде порошка, затем формуют в интегрированный катализатор. После формования данный катализатор можно измельчить и просеять, чтобы получить интегрированный катализатор, имеющий желаемый размер частиц.

При использовании варианта 4), когда катализатор на медной основе для гидрирования оксалата представляет собой нанесенный катализатор на цеолите, данный цеолит может быть таким же, как и ка-

тализатор на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля. При этом в соответствии с настоящим изобретением данный нанесенный катализатор на медной основе представляет собой комбинацию катализатора на медной основе, выполняющего функцию гидрирования и катализатора на основе цеолитного молекулярного сита, выполняющего функцию этерификации.

С учетом комплексных каталитических характеристик предпочтительно, чтобы катализатор использовался как в варианте 1), т.е. катализатор А образует секцию А, а катализатор В образует секцию В, которая расположена ниже по потоку относительно секции А. Таким образом, можно осуществлять реакцию с превосходной степенью превращения ДМО и высокой селективностью этиленгликолевого эфира.

В самом предпочтительном варианте применения настоящего изобретения катализатор используется как в варианте 1), т.е. катализатор А образует секцию А, катализатор В образует секцию В, которая расположена ниже по потоку относительно секции А, при этом катализатор А представляет собой нанесенный катализатор на медной основе, а носитель катализатора представляет собой мезопористый материал из чистого кремния, такой как MCM-41 и/или SBA-15, а катализатор В представляет собой цеолитное молекулярное сито ZSM-5. При этом наиболее предпочтителен выбор молекулярного сита ZSM-5 с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 от 20 до 60.

Для гидрирования оксалата с получением этиленгликоля и соответствующего алкилового спирта необходимо вводить в реактор водород. Количество используемого водорода при этом является стандартным. Наиболее выгодное молярное соотношение водорода к оксалату 30:1-300:1, предпочтительно 50:1-200:1, наиболее предпочтительно 80:1-150:1. Температура, при которой оксалат контактирует с катализатором на медной основе для гидрирования оксалата и катализатором на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля, обычно составляет от 100 до 200°С, предпочтительно выбирать температуру от 130 до 200°С, наиболее предпочтительно от 170 до 200°С. Давление, при котором оксалат контактирует с катализатором на медной основе для гидрирования оксалата и катализатором на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля, обычно составляет от 0,1 до 6,0 МПа, предпочтительно от 3,0 до 6,0 МПа, наиболее предпочтительно от 5,0 до 6,0. МПа.

Изобретенный метод может применяться либо периодически, либо непрерывно. При этом, когда процесс проводится непрерывно, массовая объемная скорость оксалата обычно составляет от 0,5 до 5,0 $ч^{-1}$, предпочтитетльно выбирается от 0,5 до 3,0 $ч^{-1}$, наиболее предпочтительно от 0,5 до 2,0 $ч^{-1}$.

Согласно аспекту настоящего изобретения был предложен комбинированный каталитический продукт, включающий катализатор на медной основе для гидрирования оксалата и катализатор на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля. Эти катализаторы соответствуют катализаторам, описанным в методе применения настоящего изобретения. При этом катализатор А и катализатор В должны располагаться отдельно.

Применяя метод настоящего изобретения можно непосредственно превращать оксалат в этиленгликолевый эфир с помощью катализатора, описанного в настоящем изобретении. Данная технология не только эффективно превращает оксалат в этиленгликолевый эфир, но и сокращает количество реакторов, сокращает весь технологический процесс, снижает расходы и имеет более высокую коммерческую ценность.

Примеры

Ниже подробно описано настоящее изобретение, приведены примеры его применения и сравнительное сопоставление, однако объем настоящего изобретения не ограничивается этими примерами.

В нижеследующих примерах применения и сопоставительных примерах проводится качественный анализ компонентов системы с помощью газовой хроматографии и количественно определяется методом нормировки с калибровочными коэффициентами.

Пример приготовления 1.

I. Приготовление порошка катализатора на медной основе.

(1) Взвешивают 50 г мезопористого материала из чистого кремния MCM-41, растворяют его в 600 мл деионизированной воды, доводят pH до 7,0 с помощью 25% водного раствора аммиака и перемешивают при комнатной температуре (т.е. 25°С, то же самое и ниже), скорость перемешивания 150 об/мин, время 120 мин; таким образом получают предшественник носителя.

(2) Растворяют 44 г нитрата меди в 25 мас.% водного аммиака при комнатной температуре, чтобы приготовить 1125 мл медно-аммиачного раствора. Молярное соотношение меди к аммиаку в растворе составляет 90, значение pH равно 14, перемешивают раствор со скоростью 150 об/мин в течение 5 мин, чтобы получить медно-аммиачный раствор.

(3) Предшественник носителя, полученный на этапе (1), и медно-аммиачный раствор, полученный на этапе (2), смешивают при комнатной температуре и перемешивают со скоростью 600 об/мин в течение 15 мин, затем выдерживают при температуре 60°С со скоростью перемешивания 600 об/мин в течение 48 ч, далее проводится выпаривание аммиака при 85°С при перемешивании со скоростью 300 об/мин до образования вязкой массы.

(4) С целью получения высушенного вещества вязкая масса, полученная на этапе (3), подвергается первой сушке при температуре 80°С в течение 20 ч; и далее

(5) Высушенное вещество, полученное на этапе (4), промывают деионизированной водой до тех

пор, пока промывочная жидкость не станет нейтральной, а затем подвергают второй сушке при 120°C в течение 2 ч, в конце обжигают при 300°C в течение 4 ч и получают порошок катализатора Cu/MCM-41, всего 64 г, далее именуемый порошком A.

Было установлено, что полученный катализатор имеет удельную площадь поверхности 302 $м^2/г$, объем пор 0,51 $см^2/г$ и массовое содержание меди в катализаторе в пересчете на элементарную медь 18 мас.%.

II. Приготовление порошка молекулярно-ситового катализатора.

100 г купленного молекулярного сита ZSM-5-60 аммонийного типа, имеющего молярное соотношение диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2/Al_2O_3) 60, обжигают при 550°C в течение 5 ч с получением порошка молекулярного сита ZSM-5-60 H-типа, в дальнейшем называемого порошком B.

Применяя метод таблетирования порошки двух видов (т.е. порошок A и порошок B) таблетируют по отдельности, а затем измельчают и просеивают для получения двух видов гранулированных катализаторов, а именно катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита, каждый из которых имеет размер фракции 20-40 меш.

Пример приготовления 2.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что носитель MCM-41 был заменен на ZSM-5-60 H-типа, полученный в примере приготовления 1. В итоге получен интегрированный порошок катализатора ZSM-5 Cu/H-типа.

Используя метод таблетирования, упомянутый выше, интегрированный порошок ZSM-5-60 Cu/H типа таблетируют, а затем измельчают и просеивают для получения гранул катализатора ZSM-5-60 Cu/H типа с размером фракции 20-40 меш. То есть получают интегрированный гранулированный катализатор, включающий в себя катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита. Удельная площадь поверхности катализатора составляет 304 $м^2/г$, объем пор 0,53 $см^2/г$, а содержание меди в катализаторе в пересчете на элементарную медь составляет 20 мас.%.

Пример приготовления 3.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что носитель MCM-41 был заменен на порошок SiO_2, в итоге получен порошок катализатора Cu/SiO_2. Удельная площадь поверхности данного катализатора составляет 360 $м^2/г$, емкость пор 0,80 $см^2/г$, массовое содержание меди в катализаторе в пересчете на элементарную медь составило 21 мас.%.

Используя метод таблетирования два порошка таблетируют по отдельности, затем измельчают и просеивают, в итоге получают гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 4.

Способ приготовления порошка молекулярно-ситового катализатора такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что носитель MCM-41 был заменен на порошок α-Al_2O_3, в итоге получен порошок катализатора Cu/Al_2O_3. Удельная площадь поверхности данного катализатора составляет 260 $м^2/г$, емкость пор 0,46 $см^2/г$, массовое содержание меди в катализаторе в пересчете на элементарную медь составило 23 мас.%.

Используя метод таблетирования два вида порошка таблетируют отдельно, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 5.

Способ приготовления порошка молекулярно-ситового катализатора такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что носитель MCM-41 был заменен на активированный уголь с размером частиц 20-40 меш, в итоге получен порошок катализатора Cu/Al_2O_3. Удельная площадь поверхности данного катализатора составляет 385 $м^2/г$, емкость пор 0,72 $см^2/г$, массовое содержание меди в катализаторе в пересчете на элементарную медь составляет 19 мас.%.

Используя метод таблетирования порошок B таблетируют, затем измельчают и просеивают, таким образом получают гранулированный катализатор с размером фракции 20-40 меш, т.е. катализатор B на основе молекулярного сита. Здесь сам катализатор Cu/активированный уголь уже представляет собой гранулы, поэтому нет необходимости в таблетировании, его только просеивают для получения гранул катализатора с размером фракции 20-40 меш, т.е. катализатора A на медной основе.

Пример приготовления 6.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 был заменен на USY (SiO_2/Al_2O_3=110), получено молекулярное сито USY H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 7.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 был заменен на β-молекулярное сито (SiO_2/Al_2O_3=75), в итоге получено β-молекулярное сито H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 8.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 был заменен на β-молекулярное сито (SiO_2/Al_2O_3=75), в итоге получено β-молекулярное сито H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 9.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 с соотношением кремния к алюминию равным 60 изменяется на ZSM-5 с соотношением кремния к алюминию равным 40 для получения молекулярного сита ZSM-5-40 H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 10.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере приготовления 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 с соотношением SiO_2/Al_2O_3 равным 60 был заменен на ZSM-5 с соотношением SiO_2/Al_2O_3 равным 23, в итоге получен порошок молекулярного сита ZSM-5-23 H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 11.

Способ приготовления порошка катализатора на медной основе такой же, как в примере приготовления 1.

Способ приготовления порошка катализатора на основе молекулярного сита в основном такой же, как в примере получения 1, отличается лишь тем, что ZSM-5 с соотношением SiO_2/Al_2O_3 равным 60 был заменен на ZSM-5 с соотношением SiO_2/Al_2O_3, равным 90, в итоге получен порошок молекулярного сита ZSM-5-90 H-типа.

Используя метод таблетирования два вида порошка по отдельности таблетируют, затем измельчают и просеивают, чтобы получить гранулированные катализаторы двух типов, в каждом из которых размер фракции 20-40 меш, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита.

Пример приготовления 12.

Способы приготовления порошка катализатора на медной основе и порошка катализатора на основе молекулярного сита такие же, как в примере приготовления 1.

Разница лишь в том, что во время таблетирования два вида порошка сначала смешивают в соотно-

шении 1/1, потом таблетируют, измельчают и просеивают, таким образом, получены гранулы катализатора ZSM-5-60 Cu/MCM-41/H типа с размером фракции 20-40 меш.

Пример применения 1.

По 1,5 г каждого из двух видов гранул катализаторов, полученных в примере приготовления 1, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: катализатор A на медной основе находится в верхней части реактора, а катализатор B на основе молекулярного сита расположен в нижней части реактора, при этом катализаторы соприкасаются друг с другом. Водород и диметилоксалат смешиваются перед подачей в реактор, затем поступают в трубчатый реактор сверху и выгружаются из нижней части реактора. Условия, при которых происходит реакция, приведены ниже: молярное соотношение водорода к диметиоксалату (ДМО) составляет 100:1, расход водорода составляет 124328 мл/ч, расход диметилоксалата составляет 6 г/ч, температура реакции составляет 170°C, давление при этом 5,0 МПа. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 2.

3,0 г гранул интегрированного катализатора ZSM-5-60 типа Cu/H, полученного в примере приготовления 2, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Остальные условия реакции такие же, как в примере применения 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 3-11.

По 1,5 г каждого из двух видов гранул катализаторов, полученных в примерах приготовления катализаторов 3-11, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: катализатор A на медной основе находится в верхней части реактора, а катализатор B на основе молекулярного сита расположен в нижней части реактора, при этом катализаторы соприкасаются друг с другом. Остальные условия реакции такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 12.

3,0 г гранул катализатора ZSM-5-60 типа Cu/MCM-41/H, полученного в примере приготовления 12, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Остальные условия реакции такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 13.

По 1,5 г каждого из двух видов гранул катализаторов, полученных в примере приготовления 1, т.е. катализатор A на медной основе и катализатор B на основе молекулярного сита, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: после равномерного смешивания катализатора A на медной основе с катализатором на основе молекулярного сита B, которое проводится физическим способом, смесь гранул помещают в реактор, остальные условия такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 14.

0,5 г катализатора A на медной основе и 2,5 г катализатора B на основе молекулярного сита, полученных в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: после равномерного смешивания катализатора A на медной основе с катализатором B на основе молекулярного сита, которое проводится физическим способом, смесь гранул помещают в реактор, остальные условия такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 15.

1,0 г катализатора A на медной основе и 2,0 г катализатора B на основе молекулярного сита, полученных в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: после равномерного смешивания катализатора A на медной основе с катализатором B на основе молекулярного сита, которое проводится физическим способом, смесь гранул помещают в реактор, остальные условия такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 16.

2,0 г катализатора A на медной основе и 1,0 г катализатора B на основе молекулярного сита, полученных в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: после равномерного смешивания катализатора A на медной основе с катализатором B на основе молекулярного сита, которое проводится физическим способом, смесь гранул помещают в реактор, остальные условия такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 17.

2,5 г катализатора A на медной основе и 0,5 г катализатора B на основе молекулярного сита, полученных в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем

катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Способ загрузки: после равномерного смешивания катализатора А на медной основе с катализатором В на основе молекулярного сита, которое проводится физическим способом, смесь гранул помещают в реактор, остальные условия такие же, как в примере 1. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Сравнительное сопоставление 1.

Повторяется пример применения 1, отличие лишь в том, что 3,0 г катализатора А на медной основе, полученного в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Сравнительное сопоставление 2.

Повторяется пример применения 1, отличие лишь в том, что 3,0 г катализатора В на основе молекулярного сита, полученного в примере приготовления 1, помещают в вертикальный трубчатый реактор с неподвижным слоем катализатора, внутренним диаметром 10 мм и высотой 40 см. Результаты реакции приведены в табл. 1.

Пример применения 18.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что температура реакции меняется на 100°С. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 19.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что температура реакции меняется на 130°С. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 20.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что температура реакции меняется на 150°С. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 21.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что температура реакции меняется на 200°С. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 22.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что давление, при котором происходит реакция, меняется на 0,1 МПа. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 23.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что давление, при котором происходит реакция, меняется на 3,0 МПа. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 24.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что давление, при котором происходит реакция, меняется на 6,0 МПа. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 25.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что молярное соотношение водорода к ДМО меняется на 30:1. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 26.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что молярное соотношение водорода к ДМО меняется на 80:1. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 27.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что молярное отношение водорода к ДМО меняется на 150:1. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 28.

Используемые катализаторы и способ загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что молярное соотношение водорода к ДМО меняется на 300:1. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 29.

Используемые катализаторы и способ их загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что скорость потока водорода меняется на 31082 мл/ч, скорость потока ДМО меняется на 1,5 г/ч, при этом соответствующая массовая объемная скорость ДМО

0,5/ч. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 30.

Используемые катализаторы и способ их загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что скорость потока водорода меняется на 93246 мл/ч, скорость потока ДМО меняется на 4,5 г/ч, при этом соответствующая массовая объемная скорость ДМО 0,5/ч. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 31.

Используемые катализаторы и способ их загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что скорость потока водорода меняется на 186492 мл/ч, скорость потока ДМО меняется на 9,0 г/ч, при этом соответствующая массовая объемная скорость ДМО 3,0/ч. Результаты реакции приведены в табл. 2.

Пример применения 32.

Используемые катализаторы и способ их загрузки такие же, как в примере применения 1, условия реакции в основном те же. Отличаются лишь тем, что скорость потока водорода меняется на 310820 мл/ч, скорость потока ДМО меняется на 15,0 г/ч, при этом соответствующая массовая объемная скорость ДМО 5,0/ч. Результаты реакции приведены в табл. 2.

В табл. 1 показано влияние компонентов катализатора на получение этиленгликолевого эфира из ДМО.

Таблица 1

Пример применения	Конверсия ДМО, %	Селективность EG, %	Селективность оксиуксусно-метилового эфира, %	Селективность метоксиокси-уксуснометилового эфира,%	Селективность этилен-гликолевого эфира, %
1	100	31.23	0	0.2	68.57
2	100	22.41	0.1	64.82	12.67
3	98.8	35.73	0.05	0.07	64.15
4	94.68	33.04	0.39	1.82	64.75
5	98.43	39.46	0.05	0.14	60.35
6	100	55.28	0.89	1.76	42.07
7	100	51.42	3.81	2.96	41.81
8	100	55.39	0.1	0.12	44.39
9	100	30.25	0.1	0.15	69.5
10	100	33.84	0.1	0.2	65.86
11	100	54.21	0.05	0.1	45.64
12	100	17.63	5.06	20.15	57.16
13	100	23.69	4.83	15.23	56.25
14	46.66	26.83	0.05	0.1	73.02
15	78.93	28.39	0.05	0.1	71.46
16	100	78.32	0.05	0.1	21.53
17	100	94.87	0.05	0.1	4.98
Сравнительное сопоставление 1	100	98.80	0.25	0.94	0.01
Сравнительное сопоставление 2	0	0	0	0	0

Из результатов в табл. 1 видно, что когда катализатор находится в секции А, образованной катализатором А, и в секции В, образованной катализатором В, и катализатор В при этом находится ниже по потоку от секции А, используются MCM-41 или SiO_2 в качестве носителя катализатора на медной основе, конверсия ДМО и селективность этиленгликолевого эфира выше, чем при использовании Al_2O_3 и активированного угля в качестве катализатора при одинаковых условиях. MCM-41, имеющий регулярную пористую структуру, является лучшим носителем для катализатора на медной основе, а конверсия ДМО и селективность этиленгликолевого эфира при этом высоки. Хотя некоторые молекулярные сита могут превращать этиленгликоль и метанол в этиленгликолевый эфир после гидрирования под действием катализатора на медной основе, но молекулярное сито ZSM-5 является наилучшим. С точки зрения влияния на селективность этиленгликолевого эфира молярного соотношения кремния к алюминию в ZSM-5, предпочтительное молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 находится в пределах 20-60. Поэтому в качестве катализатора В предпочтительным является катализатор молекулярного сита ZSM-5, при этом предпоч-

тительным катализатором является молекулярное сито ZSM-5 с молярным соотношением диоксида кремния к оксиду алюминия (SiO_2/Al_2O_3) 20-60, а носителем катализатора A при этом является MCM-41. Выбор этих катализаторов обусловлен тем, что не только высока конверсия ДМО, но и высока селективность эфира гликоля.

Пример применения 2 показывает, что катализатор в настоящем изобретении может являться интегрированным катализатором, состоящим из смеси катализатора A и катализатора B, при этом катализатор A является нанесенным катализатором, а катализатор B представляет собой носитель катализатора A. Такой интегрированный катализатор может превращать DMO в этиленгликолевый эфир за один этап. Когда для образования интегрированного катализатора используется молекулярное сито ZSM-5 в качестве носителя катализатора на медной основе, конверсия ДМО может достигать 100%, при этом селективность метоксиоксиуксуснометилового эфира высока, а селективность этиленгликолевого эфира низкая, поскольку сначала проводится реакция гидрирования и ДМО превращается в оксиуксуснометиловый эфир и метанол, а оксиуксуснометиловый эфир и метанол легко превращаются в метоксиоксиуксуснометиловый эфир на кислотном катализаторе.

Примеры применения 12-17 показывают, что катализатор A и катализатор B, используемые в виде комбинирования этих катализаторов, независимо от того, является ли это комбинирование композитным катализатором, образованным физическим смешиванием гранул катализатора A с гранулами катализатора B (в дальнейшем именуемое композитным гранулированным катализатором), или же это комбинирование получено формованием смеси порошка катализатора A и порошка катализатора B (в дальнейшем именуемое порошковым интегрированным катализатором), может превращать DMO в этиленгликолевый эфир за один этап. Однако способ комбинирования катализаторов оказывает влияние на выход готового продукта. Хотя композитный гранулированный катализатор и интегрированный порошковый катализатор имеют хорошую конверсию ДМО и селективность этиленгликолевого эфира, но содержание других побочных продуктов при этом относительно велико.

Таким образом, по настоящему изобретению предпочтительно использование двух катализаторов отдельно, когда катализатор на медной основе и катализатор на основе молекулярного сита формуются отдельно и при этом катализатор на медной основе помещают в верхнюю часть реактора или в верхнюю секцию по потоку, а катализатор этерификации на основе молекулярного сита загружают в нижнюю часть реактора или нижнюю секцию по потоку. Причина в том, что ДМО обычно подвергают гидрированию и превращают в оксиуксуснометиловый эфир под действием катализатора на медной основе, а затем гидрируют с образованием этиленгликоля и метанола. Если оксиуксуснометиловый эфир и метанол будут находиться в контакте с кислотным катализатором, может произойти реакция этерификации и образуется метоксиоксиуксуснометиловый эфир вместо этиленгликоля и метанола. Только после того как ДМО полностью или практически полностью превращается в этиленгликоль и метанол на катализаторе на медной основе, должен происходить контакт с катализатором на основе цеолитного молекулярного сита, тогда достигается более высокая селективность этиленгликолевого эфира.

В табл. 2 показано влияние условий реакции на получение этиленгликолевого эфира реакцией гидрирования ДМО.

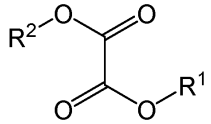
Таблица 2

Пример применения	Температура (°C)	Давление (МПа)	Молярное соотношение H_2/ДМО	Массовая объемная скорость DMO / $ч^{-1}$	Конверсия ДМО %	Селективность EG %	Селективность оксиуксусно метилового-эфира %	Селективность метокси-оксиукс-уснометилового эфира	Селективность этиленгликолевого эфира %
18	100	5.0	100	2.0	5.02	0.5	95.95	3.28	0.27
19	130	5.0	100	2.0	26.53	33.74	58.69	4.18	3.39
20	150	5.0	100	2.0	77.67	43.82	19.46	22.11	14.61
21	200	5.0	100	2.0	100	26.38	0.05	0.1	73.47
22	170	0.1	100	2.0	3.87	0.14	95.45	4.36	0.05
23	170	3.0	100	2.0	99.8	47.35	0.58	4.67	47.4
24	170	6.0	100	2.0	100	29.97	0.00	0.06	69.97
25	170	5.0	30	2.0	87.65	36.69	11.41	25.58	26.32
26	170	5.0	80	2.0	98.71	40.14	1.20	3.34	55.32
27	170	5.0	150	2.0	99.8	31.65	0.0	0.05	68.3
28	170	5.0	300	2.0	100	30.53	0.0	0.0	69.47
29	170	5.0	100	0.5	100	23.86	0.0	0.0	76.14
30	170	5.0	100	1.5	100	28.39	0.0	0.0	71.61
31	170	5.0	100	3.0	87.47	17.69	18.54	20.39	43.38
32	170	5.0	100	5.0	37.27	10.56	29.01	45.67	14.76

Из результатов табл. 2 видно, что в методе настоящего изобретения с точки зрения таких факторов, как конверсия ДМО и селективность этиленгликолевого эфира, предпочтителен выбор температуры реакции в пределах от 170 до 200°C; давление, при котором протекает реакция, предпочтительно выбирать в пределах от 3,0 до 6,0 МПа, наиболее предпочтительно 5,0-6,0 МПа, предпочтительное молярное соотношение H_2/ДМО 80-300, при этом наилучшее соотношение 80-150, а предпочтительная массовая объемная скорость ДМО в пределах от 0,5 до 2,0 $ч^{-1}$.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения простого этиленгликолевого эфира из оксалата, приведенного в формуле (I)



(I)

,

где R^1 и R^2 представляют собой независимо C_1-C_6-алкил или H, но R^1 и R^2 не могут одновременно быть H, при этом процесс осуществляют с помощью секций катализации, включающих катализатор A на медной основе для гидрирования оксалата и катализатор B на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля, взятых в весовом соотношении от 0,15:1 до 6:1 и при температуре от 100 до 200°C (температуру можно не включать).

2. Способ по п.1, где R^1 и R^2 представляют собой независимо C_1-C_4 алкильную группу или H, но R^1 и R^2 не могут одновременно быть H, при этом предпочтительно выбранные R^1 и R^2, оба, представляют собой метил или один - метил, а другой - H.

3. Способ по п.1, в котором температура контакта оксалата с катализатором A и катализатором B составляет от 100 до 200°C, предпочтительно от 130 до 200°C, наиболее предпочтительно от 170 до 200°C.

4. Способ по п.1, в котором давление при контактировании оксалата с катализатором A и катализатором B составляет от 0,1 до 6,0 МПа, предпочтительно от 3,0 до 6,0 МПа, наиболее предпочтительно от 5,0 до 6,0 МПа.

5. Способ по п.1, в котором объемная скорость оксалата от 0,5 до 5,0 $ч^{-1}$, предпочтительно от 0,5 до 3,0 $ч^{-1}$, наиболее предпочтительно от 0,5 до 2,0 $ч^{-1}$.

6. Способ по п.1, в котором молярное соотношение водорода к оксалату составляет 30:1-300:1, предпочтительно 50:1-200:1, наиболее предпочтительно 80:1-150:1.

7. Секции катализации для получения простого этиленгликолевого эфира способом по п.1, где секции катализации включают:

A) катализатор A: катализатор на медной основе для гидрирования оксалата, и

B) катализатор B: катализатор на основе цеолитного молекулярного сита для этерификации этиленгликоля;

при этом секции катализации выполнены в виде, выбранном из группы, состоящей из следующих комбинаций:

1) катализатор A образует секцию A, а катализатор B образует секцию B, которая расположена ниже по потоку относительно секции A;

2) композитный катализатор, полученный физическим смешиванием гранулированного катализатора A и гранулированного катализатора B; и

3) интегрированный катализатор, полученный путем формования смеси порошка катализатора A и порошка катализатора B,

причем катализатор B имеет молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 20-200, а весовое соотношение катализатора A и катализатора B составляет от 0,15:1 до 6:1.

8. Секции катализации по п.7, где катализатор B имеет молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 20-120, предпочтительно 20-60.

9. Секции катализации по п.7, где катализатор A образует секцию A, катализатор B образует секцию B и находится ниже по потоку от секции A, причем секция A и секция B находятся в контакте друг с другом.

10. Секции катализации по п.7, где секции катализации включают катализатор A и катализатор B, при этом катализатор A и катализатор B физически разделены и расположены отдельно.

11. Секции катализации по п.7, где катализатор на медной основе представляет собой нанесенный катализатор; при этом в качестве предпочтительного носителя катализатора на медной основе из молекулярных сит выбирают диоксид кремния, мезопористый материал, оксид алюминия, активированный уголь, предпочтительно диоксид кремния или мезопористый материал или их смесь, наиболее предпочтительно мезопористый материал, такой как MCM-41 и/или SBA-15.

12. Секции катализации по п.11, где катализатор на основе цеолитного молекулярного сита выбирают из молекулярных сит USY, ZSM-5, β-цеолита, Ferrierite, предпочтительно ZSM-5 с молярным соотношением SiO_2/Al_2O_3 20-60.

13. Секции катализации по п.7, где секции катализации имеют вид, когда катализатор A образует секцию A, катализатор B образует секцию B и находится ниже по потоку от секции A, а носителем катализатора A на медной основе выбран мезопористый материал, такой как MCM-41 и/или SBA-15, а катализатор B представляет собой цеолитное молекулярное сито ZSM-5, наиболее предпочтительно имеющее молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 20-60.

14. Секции катализации по п.7, где весовое соотношение катализатора на медной основе к катализатору на основе цеолитного молекулярного сита составляет от 0,2:1 до 2:1, предпочтительно от 1:2 до 2:1.

Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2