



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101190876 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200610118520.8

CN 1751787 A, 2006.03.29, 权利要求 1-8.

(22) 申请日 2006.11.21

蒋成君等人. 醚化反应法合成乙二醇醚催化剂研究进展. 工业催化 12 6. 2004, 12(6), 20-24.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

审查员 刘广南

(72) 发明人 李应成 何文军 费泰康 何立

(74) 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限  
责任公司 31113

代理人 张惠明

(51) Int. Cl.

C07C 41/03 (2006.01)

C07C 43/10 (2006.01)

B01J 29/48 (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 21/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1033085 C, 1996.10.23, 权利要求 1.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

乙二醇醚的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种乙二醇醚的制备方法, 主要解决以往技术中存在目的产物乙二醇醚选择性低, 醇/环氧乙烷摩尔比(醇/烷比)高以及没有涉及催化剂稳定性的问题。本发明通过采用以环氧乙烷和低碳脂肪醇为原料, 以氧化铌为主要活性组份, 以选自钒、钼、钨、锡、铅、镉、镓、铋的元素或化合物中至少一种为助剂组成催化剂, 在反应温度为 100 ~ 300℃, 反应压力为 0.1 ~ 3.0MPa, 醇/烷比为 1 ~ 5 : 1, 反应时间 30 分钟 ~ 8.0 小时条件下制备乙二醇醚的技术方案较好地解决了该问题, 可用于乙二醇醚的工业生产。

1. 一种乙二醇醚的制备方法,以环氧乙烷和低碳脂肪醇为原料,在反应温度为  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为  $0.1 \sim 3.0\text{MPa}$ ,低碳脂肪醇和环氧乙烷的摩尔比为  $1 \sim 5 : 1$ ,反应时间为  $30 \text{ 分钟} \sim 8.0 \text{ 小时}$ 条件下,原料与催化剂接触反应制备乙二醇醚,其中所述低碳脂肪醇是单元醇、二元醇或多元醇;其中所用的催化剂以选自氧化铝、氧化硅、分子筛、尖晶石、莫来石、水滑石或堇青石中的至少一种为载体,在载体上负载以下活性组份,占载体重量的百分比为:

a) 铌的氧化物  $0.1 \sim 40\%$ ;

b) 至少一种选自钒、钼、钨、锡、铅、镧、镨或钕的元素或化合物  $0.001 \sim 10\%$ ;

其中,所述的铌的氧化物为  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

2. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于以载体重量的百分比计,氧化铌用量为  $1 \sim 30\%$ 。

3. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于以载体重量的百分比计,至少一种选自钒、钼、钨、锡、铅、镧、镨或钕的元素或化合物用量为  $0.01 \sim 5\%$ 。

4. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于氧化铝为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,尖晶石为镁铝尖晶石。

5. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于反应温度为  $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于反应压力为  $1.0 \sim 2.5\text{MPa}$ 。

7. 根据权利要求1所述乙二醇醚的制备方法,其特征在于低碳脂肪醇与环氧乙烷的摩尔比为  $2 \sim 5 : 1$ 。

## 乙二醇醚的制备方法

### 技术领域

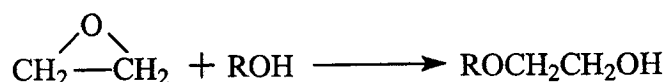
[0001] 本发明涉及一种乙二醇醚的制备方法,特别是关于一种由环氧乙烷与低碳脂肪醇反应制备乙二醇醚的方法。

### 背景技术

[0002] 乙二醇醚系列产品由于其分子中既有醚键又有不同的烷基,既可溶解有机物小分子、大分子、合成的或天然的高分子物质,又可不同程度地与水或水溶性化合物互溶,因而被广泛用作溶剂、防冻剂、制动液、清洗剂、化学中间体等。

[0003] 乙二醇醚系列产品主要由环氧乙烷(EO)与低碳脂肪醇进行醚化反应,得到相应的乙二醇醚和少量的二甘醇醚及三甘醇醚,其合成原理如下:

[0004]



[0005] 当无催化剂存在时,在反应温度 200 ~ 250℃,压力 2.5 ~ 5.0MPa 下即可进行。如果在催化剂存在的情况下,反应温度和压力大大降低。工业生产一般在催化剂存在下进行,如在 BF<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、NaOH 存在下反应,反应温度为 100 ~ 250℃,压力 0.2 ~ 5.0MPa。当以碱为催化剂时,乙二醇醚的选择性较低。为提高乙二醇醚的选择性,往往提高低碳脂肪醇/环氧乙烷摩尔比(醇烷比),从而造成分离回收费用的增加。采用液体酸作催化剂时,可提高产品中乙二醇醚的选择性,加快反应速度,降低反应温度和压力。但采用酸性催化剂对设备有腐蚀,而且酸催化剂从副反应生成的醚醛和缩醛生成液中分离困难。因此,人们相继开发了固体酸催化剂,如 ZSM-5、高氯酸盐(铝、锌),复合氧化物,离子交换树脂、杂多酸和阳离子交换的白土催化剂进行环氧乙烷醚化反应并且取得了比较好的研究结果。

[0006] CN85104661 公布了一种可用于生产乙二醇醚类的 NKC-01 固体酸催化剂,它是以 ZSM-5 分子筛为母体,经用无机酸或 Zn、Mg、Fe 等金属的盐溶液进行离子交换而成。在醇烷比 4 ~ 9 : 1, 100 ~ 150℃ 下反应 30 ~ 40 分钟后,环氧乙烷的转化率接近 100%,乙二醇醚的产率 75 ~ 90%。

[0007] CN95101622.9 采用水溶性甲基二磺酸锌 MTZ 催化环氧化合物(环氧乙烷、环氧丙烷)与醇反应制备二元醇醚。在醇烷比 5 : 1, EO 转化率 > 99%, 乙二醇醚收率 82%。

[0008] CN96196232.1 描述了环氧乙烷与醇在含有多层双氢氧化物 LDH 粘土催化剂(Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)存在下进行反应以制备乙二醇醚的方法,乙二醇甲醚及乙二醇乙醚的收率约 80%。

[0009] CN200410044824.5 描述了用于制备乙二醇醚的高氯酸铝催化剂,该催化剂以改性铝盐替代磺酸锌用于制备乙二醇醚,具有反应活性和反应收率高的优点,可有效降低生产成本。缺点是高温下分解会放出氧,存在爆炸的危险,并且对设备存在一定的腐蚀性。

[0010] 采用上述催化剂及相应的工艺,原料环氧乙烷转化率一般可达 90% 以上,甚至更高,乙二醇醚选择性可达 80% 或更高,但仍然存在目的产物选择性低,醇烷比高等问题。

## 发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题是以往技术中存在目的产物乙二醇醚选择性低,醇/环氧乙烷摩尔比(醇/烷比)高以及没有涉及催化剂稳定性的问题,提供一种新的乙二醇醚的制备方法,该方法具有乙二醇醚选择性高、醇烷比低和催化剂稳定性好的优点。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种乙二醇醚的制备方法,以环氧乙烷和低碳脂肪醇为原料,在反应温度为  $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为  $0.1 \sim 3.0\text{MPa}$ ,低碳脂肪醇和环氧乙烷的摩尔比为  $1 \sim 5:1$ ,反应时间为 30 分钟 $\sim$ 8.0 小时条件下,原料与催化剂接触反应制备乙二醇醚,其中所述低碳脂肪醇是单元醇、二元醇或多元醇下反应制备乙二醇醚;所用的催化剂以选自氧化铝、氧化硅、分子筛、尖晶石、莫来石、水滑石或堇青石中的至少一种为载体,在载体上负载以下活性组份,占载体重量的百分比为:a) 氧化铌  $0.1 \sim 40\%$ ;b) 至少一种选自钒、钼、钨、锡、铅、镧、镨或钕的元素或化合物  $0.001 \sim 10\%$ ;其中,所述的铌的氧化物为  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。

[0013] 上述技术方案中,反应温度优选范围为  $120 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,反应压力优选范围为  $1.0 \sim 2.5\text{MPa}$ 。以载体重量的百分比计,氧化铌用量优选范围为  $1 \sim 30\%$ ,更优选范围为  $2 \sim 20\%$ ;至少一种选自钒、钼、钨、锡、铅、镧、镨或钕的元素或化合物用量优选范围为  $0.01 \sim 5\%$ 。所述氧化物载体可以单独使用,也可以以任意比例混合使用,其中所述载体氧化铝优选方案为  $\alpha$ -氧化铝,所述尖晶石优选方案为镁铝尖晶石。低碳脂肪醇选自单元醇、二元醇或多元醇;单元醇优选范围为甲醇、乙醇、丙醇或丁醇。低碳脂肪醇与环氧乙烷的摩尔比优选范围为  $2 \sim 5:1$ 。

[0014] 本发明提出的由环氧乙烷与低碳脂肪醇制备乙二醇醚的方法,包括:步骤 1:原料低碳脂肪醇预热;步骤 2:在氧化铌催化剂作用下,环氧乙烷与低碳脂肪醇反应制备乙二醇醚;步骤 3:通过减压蒸馏,分离含低碳脂肪醇及乙二醇醚的粗产物,得到乙二醇醚产品。

[0015] 乙二醇醚的合成可以在高压釜、固定床、连续管道反应器中进行。本发明的实施例在高压釜中进行性能评价,但并不局限于高压釜。将催化剂(100 $\sim$ 120 目)、环氧乙烷及低碳脂肪醇加入到带有搅拌装置的不锈钢高压釜中,充入一定量的  $\text{N}_2$ ,在醇/烷比  $1 \sim 5:1$ ,反应温度  $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,反应压力  $1.0 \sim 2.0\text{MPa}$  反应 30 分钟 $\sim$ 8 小时,产物经过常规分离得到乙二醇醚产品。

[0016] 本发明使用的氧化铌催化剂,可以用催化剂常用的制备方法诸如混合法、浸渍法或共沉淀法制得。催化剂形状可以用常规方法制成圆柱状、球状、圆片、筒状、蜂窝状或拉西环等各种形状。具体制备过程如下:

[0017] 1、铌源:

[0018] 以市售的卤化铌、有机铌(乙氧基铌、异丙氧基铌、丁氧基铌、苯酚铌等)、铌酸、草酸铌、醋酸铌、铌氨络合物等为铌源。

[0019] 2、载体源:

[0020] 有机硅源(烷基硅酸酯如正硅酸乙酯等)、无机铝、硅源(铝溶胶、硅溶胶)、尖晶石、莫来石或堇青石、氧化铝等。

[0021] 3、催化剂制备

[0022] 催化剂的制备方法并无特殊限制,可以是浸渍法、共混法、共沉淀法、溶胶-凝胶

法、化学气相沉积法等。催化剂焙烧温度一般控制在 100 ~ 1000℃, 优选范围为 200 ~ 700℃, 焙烧时间为 1 ~ 10 小时, 优选范围为 2 ~ 6 小时, 焙烧气氛最好在氮气、氢气、二氧化碳、氨气、氧气、空气、水蒸汽或上述几种气体的混合物中进行, 也可以在真空下予以焙烧。焙烧后的催化剂自然冷却, 得到催化剂成品。催化剂的焙烧温度对催化剂的活性影响较大。在 300 ~ 600℃ 以下温度焙烧时, 催化剂的活性较高, 但活性差别不大。在较高的焙烧温度下活性将会降低, 尤其是焙烧温度高于 700℃ 时活性下降明显。催化剂的选择性在焙烧温度 300 ~ 600℃ 时最高。

[0023] 本发明方法制备的催化剂具有良好的稳定性。例如实施例 3 制备的催化剂 C, 经过 10 次循环使用, 催化剂的转化率和选择性未见下降趋势, 表明本发明催化剂具有良好的反应性能和优良的稳定性。

[0024] 本发明方法制备的催化剂通过在一些载体上负载氧化铈作为主要活性组份, 通过控制焙烧气氛来调节氧化铈的表面织构, 使制得的催化剂具有较高的表面酸性, 较适中的酸强度以及较高的抗烧结性质; 同时通过添加其他金属元素及调变载体组成与结构, 从而与氧化铈起到协同催化作用, 因而催化剂具有优良的反应性能, 用于环氧乙烷与低碳脂肪醇反应制备乙二醇醚反应, 具有目的产物乙二醇醚选择性高; 催化剂稳定性好, 寿命长, 可连续循环使用 10 次以上, 催化剂的活性未见降低, 乙二醇醚的选择性基本保持不变; 醇烷比低, 原料单耗低, 取得了较好的技术效果。

[0025] 下面通过实施例对本发明作进一步的说明。

## 具体实施方式

### [0026] 【实施例 1】

[0027] 将 100 克 ZSM-5 沸石 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比 60, 铵型) 加入 10% (重量) 的稀硝酸 65 毫升, 在捏和机中充分捏合, 形成团状物料, 挤条成型, 于 150℃ 干燥 2 小时, 800℃ 焙烧 4 小时, 得到条型载体。将草酸铈溶液浸渍于已制成的 ZSM-5 载体上, 120℃ 干燥 2 小时; 而后将偏钒酸铵溶解于 5% (重量) 双氧水中, 再次浸渍到催化剂上, 120℃ 干燥 2 小时; 最后将三氯化铈水溶液浸渍到催化剂上, 120℃ 干燥 2 小时, 400℃ 空气中焙烧 4 小时, 得到催化剂 A, 组成见表 1。

### [0028] 【实施例 2】

[0029] 将 67.6 克氢氧化铝、40 克二氧化硅、4 克环糊精充分混合, 然后加入 4% (重量) 的稀硝酸 60 毫升, 在捏和机中充分捏合, 形成团状物料, 挤条成型, 于 150℃ 干燥 2 小时, 于 1400℃ 焙烧 4 小时, 得到条形载体。用一定量浓度为 125 毫摩尔/毫升的钼酸铵溶液在室温下浸渍上述载体, 浸渍液固体积比 2 : 1, 浸渍 2 小时, 滤去溶液, 于 120℃ 真空干燥 2 小时; 然后用一定量重量浓度 15% 的铈铵络合物溶液 ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ) 在室温下继续浸渍上述处理后的载体, 浸渍液固体积比 2 : 1, 浸渍时间 2 小时, 滤去溶液, 于 120℃ 真空干燥 2 小时, 如此进行三次浸渍; 而后用一定量浓度为 200.64 毫克/毫升的  $\text{LaCl}_3$  溶液在室温下浸渍上述催化剂前体, 浸渍液固体积比 2 : 1, 浸渍 2 小时, 滤去溶液, 于 120℃ 真空干燥 2 小时, 300℃ 氨气气氛中焙烧 4 小时, 得到催化剂 B, 组成见表 1。

### [0030] 【实施例 3】

[0031] 将氢氧化铝原粉 113 克, 5 克石墨、5 克田菁粉充分混合, 然后加入 4% (重量) 的

稀硝酸 60 毫升,在捏和机中充分捏合,形成团状物料,挤条成型,室温下干燥 24 小时,150℃干燥 2 小时,1200℃焙烧 4 小时,得到条形  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体。将硝酸镁及硝酸铝的混合溶液浸渍  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体,150℃干燥 2 小时,1200℃再次焙烧 4 小时,得到  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体。用浓度为 39.88 毫克/毫升的氯化钼水溶液在室温下浸渍载体 2 小时,液固体积比 2.5 : 1,滤去溶液,于 120℃真空干燥 2 小时,得到载体 1;用氯化亚锡水溶液继续真空浸渍载体 1,液固体积比 2.0 : 1,滤去溶液,于 120℃真空干燥 2 小时,得载体 2。而后将所需草酸铈溶液浸渍到载体 2 上,液固体积比 1.5 : 1,120℃下脱水,在 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (体积) 气氛下 400℃热处理 2 小时,最后在氮气氛下 400℃焙烧 2 小时,得到催化剂 C,组成见表 1。

#### [0032] 【实施例 4】

[0033] 将 100 克堇青石粉、0.02 克氧化锆充分混合,加入 50 毫升浓度 2% (重量) 的稀硝酸,在捏和机中充分捏合,形成团状物料,挤条成型,于 150℃干燥 2 小时,900℃焙烧 4 小时,得到条形载体。先在室温下用一定量硝酸铅溶液浸渍上述载体,浸渍液固体积比 2 : 1,浸渍 2 小时,滤去溶液,于 120℃真空干燥 2 小时,得载体 1;而后用一定量醋酸铈溶液,浸渍上述载体,浸渍液固体积比 1.5 : 1,浸渍 2 小时,滤去溶液,于 120℃干燥 2 小时,600℃真空焙烧 4 小时,得到催化剂 D,组成见表 1。

#### [0034] 【实施例 5】

[0035] 将 100 克莫来石、15 克五氧化二铌,0.005 克碳酸钼,所需量的所需钨酸铵及 10 克无机粘土充分混合,加入适量水,充分捏合,形成团状物料,挤条成型,于 120℃真空干燥 2 小时,500℃空气中焙烧 2 小时。而后将浓度为 0.8930 毫摩尔/毫升的四氯化锡浸渍到载体上,浸渍液固体积比 2.5 : 1,浸渍 2 小时,滤去溶液,120℃干燥 2 小时。最后将浓度为 200.64 毫克/毫升的  $\text{LaCl}_3$  溶液在室温下浸渍上述催化剂前体,浸渍液固体积比 2 : 1,浸渍 2 小时,滤去溶液,于 120℃真空干燥 2 小时,在 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (体积) 气氛下 500℃热处理 2 小时,最后在氮气氛下 500℃焙烧 2 小时,得到催化剂 E,组成见表 1。

#### [0036] 表 1 催化剂组成

| [0037] | 催化剂编号 | 催化剂组成                                                                                                                                              |
|--------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        | A     | 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -0.2% $\text{V}_2\text{O}_5$ -0.01% $\text{La}_2\text{O}_3$ /ZSM-5                                                      |
|        | B     | 8% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -3% $\text{MoO}_3$ -0.10% $\text{La}_2\text{O}_3$ /60% $\text{Al}_2\text{O}_3$ +40% $\text{SiO}_2$                      |
|        | C     | 12% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -0.01% $\text{SnO}_2$ -0.008% $\text{Nd}_2\text{O}_3$ /1.1% $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|        | D     | 18% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -0.01% $\text{PbO}_2$ -0.02% $\text{Pr}_2\text{O}_3$ /堇青石                                                              |
|        | E     | 15% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% $\text{SnO}_2$ -0.1% $\text{La}_2\text{O}_3$ -0.4% $\text{WO}_3$ -0.005% $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ /莫来石         |

#### [0038] 【实施例 6】

#### [0039] 催化剂性能评价

[0040] 取实施例 1 ~ 5 制备的催化剂 A ~ E,分别予以粉碎、筛分并进行性能评价。将环氧乙烷及甲醇按照摩尔比 1 : 5 的比例加入到带有搅拌装置的不锈钢高压釜中,加入反应底物总重量 3% 的催化剂 (100 ~ 120 目)、充入一定量的  $\text{N}_2$ ,于 150℃,1.0MPa 下反应 2 小时,产物通过气相色谱予以检测,结果如下。

#### [0041] 表 2 环氧乙烷与甲醇反应制备乙二醇甲醚反应结果

|        | 催化剂 | 反应结果       |        |
|--------|-----|------------|--------|
|        |     | EO 转化率 (%) | 选择性(%) |
| [0042] | A   | 98.2       | 80.5   |
|        | B   | 99.1       | 84.2   |
|        | C   | 100        | 91.3   |
|        | D   | 100        | 88.1   |
|        | E   | 100        | 86.7   |

## [0043] 【实施例 7】

[0044] 取实施例 1 ~ 5 制备的催化剂 A ~ E, 分别予以粉碎、筛分并进行性能评价。将环氧乙烷及乙醇按照摩尔比 1 : 5 的比例加入到带有搅拌装置的不锈钢高压釜中, 加入反应底物总重量 5% 的催化剂 (100 ~ 120 目)、充入一定量的 N<sub>2</sub>, 于 180℃, 1.5MPa 下反应 2 小时, 产物通过气相色谱予以检测, 结果如下。

[0045] 表 3 环氧乙烷与乙醇反应制备乙二醇乙醚反应结果

|        | 催化剂 | 反应结果   |        |
|--------|-----|--------|--------|
|        |     | 转化率(%) | 选择性(%) |
| [0046] | A   | 98     | 86.2   |
|        | B   | 99     | 90.0   |
|        | C   | 99     | 92.3   |
|        | D   | 100    | 91.6   |
|        | E   | 100    | 88.4   |

## [0047] 【实施例 8】

[0048] 取实施例 1 ~ 5 制备的催化剂 A ~ E, 分别予以粉碎、筛分并进行性能评价。将环氧乙烷及正丙醇按照摩尔比 1 : 5 的比例加入到带有搅拌装置的不锈钢高压釜中, 加入反应底物总重量 5% 的催化剂 (100 ~ 120 目)、充入一定量的 N<sub>2</sub>, 于 200℃, 2.5MPa 下反应 4 小时, 产物通过气相色谱予以检测, 结果如下。

[0049] 表 4 环氧乙烷与正丙醇反应制备乙二醇单丙醚反应结果

|        | 催化剂 | 反应结果       |        |
|--------|-----|------------|--------|
|        |     | EO 转化率 (%) | 选择性(%) |
| [0050] | A   | 97.9       | 86.7   |
|        | B   | 98.2       | 87.4   |
|        | C   | 98.5       | 92.1   |
|        | D   | 99.5       | 90.5   |
|        | E   | 99.8       | 85.3   |

## [0051] 【实施例 9】

[0052] 取实施例 1 ~ 5 制备的催化剂 A ~ E, 分别予以粉碎、筛分并进行性能评价。将环氧乙烷及丁醇按照摩尔比 1 : 5 的比例加入到带有搅拌装置的不锈钢高压釜中, 加入反应底物总重量 3% 的催化剂 (100 ~ 120 目)、充入一定量的 N<sub>2</sub>, 于 150℃, 3.0MPa 下反应 2 小

时,产物通过气相色谱予以检测,结果如下。

[0053] 表 5 环氧乙烷与正丁醇反应制备乙二醇单丁醚反应结果

|        | 催化剂 | 反应结果       |              |
|--------|-----|------------|--------------|
|        |     | EO 转化率 (%) | 选择性(% 重量/重量) |
| [0054] | A   | 50.2       | 98.2         |
|        | B   | 80.4       | 94.5         |
|        | C   | 86.3       | 95.3         |
|        | D   | 91.1       | 94.2         |
|        | E   | 88.5       | 92.6         |

[0055] 【实施例 10】

[0056] 将实施例 3 制备的催化剂 C 装载于间歇式高压釜中,按照与实施例 6 的方法进行性能评价,不同的是改变工艺条件,反应结果见表 6。

[0057] 表 6 不同工艺条件制备乙二醇甲醚反应结果

[0058]

| 催化剂 | 反应条件 |      |      |      | 反应结果   |      |
|-----|------|------|------|------|--------|------|
|     | 醇/烷  | 反应温度 | 反应压力 | 反应时间 | EO 转化率 | 选择性  |
|     | 摩尔比  | ℃    | MPa  | 小时   | %      | %    |
| C   | 1    | 200  | 3.0  | 0.5  | 100    | 76.0 |
|     | 2    | 170  | 2.4  | 1.0  | 100    | 83.2 |
|     | 4    | 150  | 1.5  | 2.0  | 100    | 88.3 |
|     | 5    | 120  | 1.0  | 4.0  | 95.2   | 96.1 |

[0059] 【比较例 1】

[0060] 按照专利 CN85104661、CN96196232.1 及 CN95101622.9 实施例 1 中公开的方法制备催化剂,并按照本专利中实施例 7 的方法进行环氧乙烷与乙醇反应制乙二醇乙醚性能试验,反应条件及结果见表 7。

[0061] 表 7 不同催化体系催化环氧乙烷与乙醇反应制备乙二醇乙醚反应结果

|        | 催化剂    | 反应条件       |       |         | 反应结果(%)        |                 |
|--------|--------|------------|-------|---------|----------------|-----------------|
|        |        | 醇/烷<br>摩尔比 | 温度(℃) | 压力(MPa) | 环氧乙烷<br>转化率(%) | 乙二醇乙醚<br>选择性(%) |
| [0062] | NKC-01 | 3 : 1      | 120   | 0.2     | 98             | 75              |
|        | LDH-1  | 3 : 1      | 60    | 0.1     | >99.8          | 80              |
|        | MTZ    | 3 : 1      | 160   | 0.8     | >99.8          | 82              |
|        | C      | 3 : 1      | 180   | 1.5     | >99.8          | 86              |