

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013108514/04, 26.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.02.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.02.2012 UA A201201407

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2013 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 10.12.2014 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Haichao liu et al, Selective Oxidation
of Methanol and Ethanol on Supported
Ruthenium Oxide Clusters at Low
Temperatures. J.Phys.Chem.B, 2005, 109(6),
2155-2163. US 5527969A1, 18.06.1996 . US
20110071322A1, 24.03.2011 . SU 376351A1,
05.04.1973Адрес для переписки:
04073, Украина, г. Киев, ул. Садовского, 12, кв.
98, Невинный Николай Яковлевич

(72) Автор(ы):

Брей Владимир Викторович (UA),
Шаранда Михаил Евстафьевич (UA),
Щуцкий Игорь Валентинович (UA)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Производственная группа
"ТЕХИНСЕРВИС" (UA)R U
2 5 3 5 3 7 3
C 2

(54) ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,1-ДИЭТОКСИЭТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к одностадийному способу получения 1,1-диэтиокситана, который может быть использован в качестве растворителя ароматизатора в парфюмерии и пищевой промышленности, как добавка к медицинским препаратам и оксигенатная присадка к автомобильному горючему. Способ включает парофазное гетерогенное каталитическое превращение этанола путем пропускания через реактор с гетерогенным твердым катализатором парообразного этанола. При этом этанол является единственным исходным веществом, а

процесс ведут в двух проточных последовательно соединенных реакторах с разными катализаторами при температуре в первом реакторе от 200°C до 250°C, а во втором - от 10°C до 30°C, причем в первом реакторе в качестве катализатора используют медьсодержащий оксид, а во втором - кислотный катализатор. Предлагаемый способ обеспечивает повышение выхода целевого продукта, удешевление технологического процесса и улучшение техники безопасности. 4 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 пр.

R U
2 5 3 5 3 7 3
C 2

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013108514/04, 26.02.2013

(24) Effective date for property rights:
26.02.2013

Priority:

(30) Convention priority:
10.02.2012 UA A201201407

(43) Application published: 27.11.2013 Bull. № 33

(45) Date of publication: 10.12.2014 Bull. № 34

Mail address:

04073, Ukraina, g. Kiev, ul. Sadovskogo, 12, kv. 98,
Nevinnyj Nikolaj Jakovlevich

(72) Inventor(s):

Brez Vladimir Viktorovich (UA),
Sharanda Mikhail Evstaf'evich (UA),
Shchutskij Igor' Valentinovich (UA)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranicennoj otvetstvennost'ju
"Proizvodstvennaja gruppa "TEXINSERVIS"
(UA)

RU 2535373 C2

(54) SINGLE-STEP METHOD OF PRODUCING 1,1-DIETHOXYETHANE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a single-step method of producing 1,1-diethoxyethane, which can be used as an aromatising solvent in perfumery and food industry, as an additive to medicinal preparations and an oxygenate additive for motor fuel. The method includes vapour-phase heterogeneous catalytic conversion of ethanol by passing ethanol vapour through a reactor with a heterogeneous solid catalyst. Ethanol is the only starting substance and the process is carried

out in two series-connected flow reactors with different catalysts at temperature in the first reactor of 200-250°C and temperature in the second reactor of 10-30°C, wherein the catalyst used in the first reactor is a copper-containing oxide and the catalyst used in the second reactor is an acid catalyst.

EFFECT: method increases output of the end product, reduces the cost of the process and improves safety.

5 cl, 3 tbl, 1 ex

RU 2535373 C2

Изобретение относится к химической технологии органических веществ, а именно к технологии производства ацеталей, в частности 1,1-диэтоксигетана. Такие вещества применяются в качестве растворителей, ароматизаторов в парфюмерии и пищевой промышленности, как добавки к медицинским препаратам и оксигенатные присадки к автомобильному горючему для улучшения детонационных свойств и уменьшения вредного влияния продуктов сгорания на окружающую природную среду. Исследования показали, что использование горючего даже с 100%-ным содержимым ацеталей обеспечивает нормальную работу двигателя внутреннего сгорания [1].

Известен способ получения 1,1-диэтоксигетана путем взаимодействия этанола и

уксусного альдегида в проточном реакторе на гетерогенном твердом кислотном катализаторе при комнатной температуре и атмосферном давлении [2]. Эта технология обеспечивает конверсию этанола до 56%, а селективность по 1,1-диэтоксигетану - близкую к 100%.

Недостатком данного способа является необходимость проведения предварительного синтеза по получению промежуточных реагентов, что усложняет процесс. При этом исходная смесь содержит излишек уксусного альдегида, который не вступил в реакцию, - до 12%. Кроме того, процесс является экологически опасным, поскольку уксусный альдегид является летучим и токсичным веществом.

Известен также одностадийный способ получения 1,1-диэтоксигетана путем частичного окисления этанола кислородом в присутствии гомогенного катализатора $Pd(OAc)_2/Cu(OAc)_2/p$ -толуолсульфокислота ($TsOH$) [3]. Процесс ведут в автоклаве при температуре 70°C в атмосфере кислорода при давлении 10 атм в течение 6 часов. Конверсия этанола составляет 30%, а селективность по 1,1-диэтоксигетану - 92%.

Недостатком способа является низкая конверсия этанола, а следовательно, низкий выход продукта, а также то, что смесь этанола с кислородом взрывоопасна (концентрационные пределы взрывоопасной смеси этанола с воздухом составляют 3,6-19,0% об.). Проведение процесса при повышенном давлении требует более сложного оборудования. Кроме того, после каждого цикла необходимо проводить регенерацию гомогенного палладийсодержащего катализатора.

Наиболее близким по технической сути способу, который заявляется, является одностадийный способ получения 1,1-диэтоксигетана, который включает пропускание через реактор с гетерогенным твердым катализатором RuO_2/SnO_2 при комнатной температуре парообразного этанола (парциальное давление этанола 10-40 кПа) в смеси с кислородом (парциальное давление 9 кПа), которая разбавлена гелием, как газом носителем [4]. Общее давление представляет 1 атм (100 кПа). По этому способу конверсия этанола составляет 10-15%, а селективность по 1,1-диэтоксигетану - 33-81%. Недостатками данного способа является низкий выход целевого продукта (до 12,2%), применение катализатора с содержанием дорогостоящего рутения. Кроме того, использование гелия не гарантирует полную безопасность процесса.

Задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является разработка эффективной, экономной и безопасной технологии получения ацетали с повышенным выходом целевого продукта.

Разработанный для решения поставленной задачи способ получения 1,1-диэтоксигетана дает возможность получить технический результат, который заключается в повышении выхода готовой продукции, упрощении технологического процесса, а также в улучшении техники безопасности производства.

Суть предложенного способа заключается в том, что в известном одностадийном

способе получения 1,1-диэтоксияэтана, который включает парофазное гетерогенное катализитическое превращение этанола путем пропускания через реактор с гетерогенным твердым катализатором парообразного этанола, согласно заявленному техническому решению, этанол является единственным исходным веществом, а процесс ведут в двух 5 проточных, последовательно соединенных реакторах с разными катализаторами при температуре в первом реакторе от 200 до 250°C, а во втором - от 10°C до 30°C, причем в первом реакторе в качестве катализатора используют медьсодержащие оксиды, преимущественно Cu/SiO₂, а во втором - кислотные катализаторы, такие как ZrO₂/SiO₂ или ионообменные сульфосмолы типа КУ-2.

10 Анализ известных технических решений в данной области химии, опубликованных в доступных источниках информации, позволяет сделать вывод об отсутствии в них совокупности признаков предложенного способа и признать заявленное решение таким, которое отвечает критерию "новизна". При этом в известных решениях, которые

15 содержат отдельные отличительные признаки, проявляются другие свойства, которые не приводят к результатам, достигнутым в заявлении решении, а именно увеличение выхода продукта, удешевление технологического процесса и улучшение техники безопасности. Зависимость отличительных признаков и полученного результата из литературы неизвестна. Это дает возможность сделать вывод о творческом характере разработки.

20 Сведения, которые подтверждают возможность осуществления изобретения, приведены в примерах реализации предложенного технического решения.

Для осуществления полезной модели брали следующие исходные вещества.

Этанол - спирт этиловый технический, ректифицированный, с содержимым основного вещества 95% был дополнительном высушены над оксидом кальция и перегнан.

25 Силикагель (SiO₂), марки КСКГ (крупный силикагель крупнопористый гранулированный), ГОСТ 3956-76, насыпная плотность не менее чем 400 г/дм³.

Нитрат меди, Cu(NO₃)₂*3H₂O, квалификации ЧДА.

Хлорид цирконила, ZrOCl₂*8H₂O, квалификации ЧДА.

30 Тетраэтоксисилан, ТЕОС, Si(OC₂H₅)₄, квалификации ЧДА.

Карбамид, (NH₂)₂CO, квалификации ЧДА.

Неионогенное поверхностно-активное вещество Triton CF-10.

Ионообменная смола КУ-2.

35 Ионообменная смола Dowex DR 2030.

Ионообменная смола Amberlyst 15.

Катализатор Cu/SiO₂ был получен методом пропитки силикагеля нитратом меди Cu (NO₃)₂*3H₂O при атомном соотношении Cu:Si=от 0,5:1 до 2:1, со следующей прожаркой 4 часа при температуре 350°C.

40 Катализатор Cu/Al₂O₃ был получен методом пропитки алюмогеля нитратом меди Cu(NO₃)₂*3H₂O при атомном соотношении Cu:Al=1,3:1 со следующей прожаркой 4 часа при температуре 350°C.

45 Катализатор Cu/Mg₃Si₄O₁₀ был получен методом пропитки асбеста (Cu/Mg₃Si₄O₁₀ (OH)₂ нитратом меди Cu(NO₃)₂*3H₂O при атомном соотношении Cu:Si=2:1 со следующей прожаркой 4 часа при температуре 350°C.

Катализатор ZrO₂/SiO₂ синтезировали по такой методике [5]: до 1 л раствора поликремниевых кислот (концентрация SiO₂ 0,4 М), добавляли раствор хлорида

цирконила из расчета Zr:Si=1:2, потом 48 г карбамида и 10 г Triton CF-10, нагревали до температуры кипения и выдерживали 2 часа. Гель, который получили, высушивали при 120°C и дальше прожаривали 2 часа при 700°C на воздухе.

Текстурные параметры катализаторов (удельную поверхность, пористость) вычисляли по стандартным методикам из изотерм адсорбции и десорбции азота при 77K, которые измеряли с помощью прибора Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer, приведенные в качестве примера в табл.1.

Таблица 1 Текстурные характеристики катализаторов			
Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний радиус пор, нм
Cu/SiO ₂ (1,3:1 _{ат})	380	0,98	4,9
ZrO ₂ /SiO ₂	280	0,50	3,5

Для проведения гетерогенного катализитического процесса применяли два проточных реактора из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора. Первый реактор был заполнен катализатором Cu/SiO₂(3 см³), а второй - кислотным катализатором ZrO₂/SiO₂ или ионообменной смолой (3 см³). Свободный объем над катализаторами был заполнен инертным наполнителем (кварцем). Подачу этанола в пределах 0,1-0,4 мл/мин осуществляли с помощью насоса Water Systems model 590. Свободный объем над катализатором Cu/SiO₂(~5 см³), заполненный кварцем (1-3 мм), выполнял функцию испарителя для этанола. Процесс проводили при атмосферном давлении. Температуру в первом реакторе поддерживали в пределах 200-250°C, а во втором - близкую к комнатной температуре, то есть 10-30°C.

В исследуемом процессе в качестве побочного продукта образовывался водород согласно общему уравнению реакции:



Количества образовавшегося водорода было достаточным для вывода продуктов из реакторов, что позволило обойтись без применения газа-носителя. В первом реакторе происходит дегидрирование этанола до уксусного альдегида с выделением водорода. При этом также образуется гидроксиацеталь. Во втором реакторе на кислотном катализаторе уксусный альдегид и гидроксиацеталь алкилируются этанолом до 1,1-диэтоксиэтана. Продукты реакции конденсировали в приемнике при температуре 0°C. Поток водорода, образовавшегося в результате реакции, измеряли с помощью ротаметра, установленного за приемником. Для идентификации и определения состава жидких продуктов применяли газовый хроматограф Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

Далее приводятся примеры, которые подтверждают возможность осуществления изобретения:

Пример 1:

Первый реактор был заполнен катализатором Cu/SiO₂(1,3:1_{ат}), а второй - кислотным катализатором ZrO₂/SiO₂.

Этанол подавали в верхнюю зону первого реактора, разогретую до температуры 220°C, со скоростью 0,4 мл/мин при атмосферном давлении в течение 30 мин.

Температура во втором реакторе составляла 20°C. Дальше отобрали 9,6 г продуктов реакции, которые накопились в приемнике. Состав жидкого продукта, определенный с помощью газового хроматографа, был таким: этанол - 51,8%, 1,1-диэтоксиэтан -

32,8%, вода - 4,6%, этилацетат, метилэтилкетон, уксусный альдегид - в сумме 10,8%. Таким образом, конверсия этанола составила 48,2%, селективность 73,4%. Выход 1,1-диэтиоксигетана составил 35,4% от теоретически возможного. Поток водорода составлял 24,6 мл/мин и его потеря за время опыта составила 740 мл. Другие эксперименты, 5 которые отвечают примерам 2-5, проводили аналогично примеру 1, но при других температурных режимах, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Условия проведения парофазного каталитического процесса получения 1,1-диэтиоксигетана из этанола на катализаторах Cu/SiO_2 (1,3:1_{ат}) и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

№ при- мера	Температура в первом реакторе, °C	Температура во втором реакторе, °C	Конверс. этанола, %	Селективность по 1,1-ди- этиоксигетану, %	Выход 1,1-диэтиоксигета- на, %
1	220	20	48,2	73,4	35,4
2	230	10	56	76,1	42,6
3	200	20	31	73,1	22,7
4	180	20	15	74,5	11,2
5	280	30	56,7	51,2	29,0
Прот отип	20	-	15	81	12,2

Из приведенных данных видно, что технический результат оптимально достигается в пределах температуры в первом реакторе от 200 до 250°C и при температуре во втором реакторе 10-30°C. Проведенные эксперименты показали, что уменьшение температуры в первом реакторе ниже 200°C приводит к резкому уменьшению конверсии этанола и выхода целевого продукта, а повышение температуры сверх 250°C приводит к значительному увеличению части побочных продуктов и снижению выхода готовой продукции. Повышение температуры выше 30°C приводит к заметному уменьшению выхода 1,1-диэтиоксигетана и потому является нецелесообразным.

Уменьшение скорости подачи этанола ниже 0,10 мл/мин приводит к снижению производительности процесса. С другой стороны, увеличение скорости подачи этанола выше 0,80 мл/мин. приводит к уменьшению конверсии этанола, селективности гетерогенного каталитического процесса по 1,1-диэтиоксигетану и потому также является нецелесообразным.

Эксперименты, которые отвечают примерам 6-14, проводили аналогично примеру 1, то есть при температуре в первом реакторе 220°C, а во втором 20°C, но в первом и втором реакторах были применены другие катализаторы, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Показатели проведения парофазного каталитического процесса получения 1,1-диэтиоксигетана из этанола на разных катализаторах

№ при- мера	Катализатор в первом реакто- ре	Катализатор во вто- ром реакторе	Конверсия этанола, %	Селективность по 1,1- диэтиоксигетану, %	Выход 1,1-диэтиоксигета- на, %
6	$\text{Cu/SiO}_2(1,3:1_{\text{ат}})$	КУ-2	48,7	74,2	36,1
7	$\text{Cu/SiO}_2(0,5:1_{\text{ат}})$	Amberlyst 15	47,7	75,5	35,9
8	$\text{Cu/SiO}_2(2:1_{\text{ат}})$	Dowex DR2030	52,3	71,1	37,2
9	$\text{Cu/SiO}_2(0,3:1_{\text{ат}})$	КУ-2	17,0	68,2	11,6
10	$\text{Cu/SiO}_2(3:1_{\text{ат}})$	КУ-2	45,2	51,2	23,1
11	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3(1,3:1_{\text{ат}})$	КУ-2	48,5	74,3	36,0
12	$\text{Cu/Al}_2\text{O}_3(2:1_{\text{ат}})$	Dowex DR2030	53,1	71,3	37,9
13	$\text{Cu/Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$	$\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	52,7	75,5	39,8
14	$\text{Cu/Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$	КУ-2	55,7	75,4	42,0

Из приведенных данных видно, что технический результат оптимально достигается в пределах атомного соотношения Cu/Si в катализаторе первого реактора от 0,5:1 до

2:1. При атомном соотношении меньше чем 0,5:1 конверсия этанола значительно уменьшается. Увеличение указанного соотношения свыше 2:1 нецелесообразно, поскольку выход 1,1-диэтоксияэтана также уменьшается и, кроме того, ухудшаются механические характеристики катализатора. Для изготовления катализатора первого 5 реактора, кроме оксида кремния, могут использоваться другие неорганические оксидные соединения, в частности, такие как оксид кремния или асбест при соблюдении отмеченного атомного соотношения.

Из приведенных в таблице 3 данных также видно, что в качестве катализатора во втором реакторе кроме ZrO_2/SiO_2 могут использоваться кислые ионообменные смолы:

10 такие как КУ-2, Dowex DR2030, Amberlyst 15. Таким образом, из приведенных данных видно, что заявленный способ обеспечивает значительно больше конверсии и, соответственно, выход 1,1-диэтоксияэтана из этанола в сравнении со способом-прототипом. Кроме повышения выхода заявленный способ не предусматривает применения смеси этанола с кислородом, а следовательно, является безопаснее.

15 Предложенный способ может найти широкое применение для производства как чистого 1,1-диэтоксияэтана, так и оксигенатов на его основе, которые применяются как высокооктановые добавки к горючему двигателей внутреннего сгорания.

Источники информации

1. Международная заявка WO 2010/011156, кл. C07B 41/04, публ. 28.01.2010.

20 2. Manuel F Gomes, Luis A Arrua and Ma Cristina Abello, Synthesis of 1,1-diethoxyethane using a continuous flow reactor: catalyst deactivation and effect of feed purity and solvent addition, J. Chem. Technol. Biotechnol., 79:391-396 (online 2004).

25 3. Aline C. Bueno, Jose A. Goncalves, Elena V. Gusevskaya, Palladium-catalyzed oxidation of primary alcohols: Highly selective direct synthesis of acetals, Applied Catalysis A: General, Vol.329, 1 October 2007, P. 1-6.

4. Haichao Liu and Enrique Iglesia, Selective Oxidation of Methanol and Ethanol on Supported Ruthenium Oxide Clusters at Low Temperatures, J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (6), P. 2155-2163. - прототип.

5. Патент на полезную модель №45526, опубл. 09.04.2008.

Формула изобретения

1. Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксияэтана, который включает парофазное гетерогенное катализитическое превращение этанола путем пропускания через реактор с гетерогенным твердым катализатором парообразного этанола, 35 отличающийся тем, что этанол является единственным исходным веществом, а процесс ведут в двух проточных последовательно соединенных реакторах с разными катализаторами при температуре в первом реакторе от 200°C до 250°C, а во втором - от 10°C до 30°C, причем в первом реакторе в качестве катализатора используют медьсодержащий оксид, а во втором - кислотный катализатор.

40 2. Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксияэтана по п.1, который отличается тем, что в качестве медьсодержащего оксида используют Cu/SiO_2 .

3. Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксияэтана по п.1, который отличается тем, что в качестве медьсодержащего оксида используют Cu/Al_2O_3 или $Cu/Mg_3Si_4O_{10}$.

45 4. Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксияэтана по п.1, который отличается тем, что в качестве кислотного катализатора используют ZrO_2/SiO_2 .

5. Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксияэтана по п.1, который отличается тем, что в качестве кислотного катализатора используют кислые ионообменные смолы, например КУ-2.