



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015118261/04, 18.05.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.05.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.05.2015

(45) Опубликовано: 10.08.2016 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: J. Ostromyslensky, J. Russ. Phys.- Chem. Soc. 1915, vol.47, p.1472-1506. WO 2013070966 A1, 16.05.2013. SU 1397423 A1, 23.05.1988. RU 2220944 C2, 10.01.2004. SU 407436 A, 21.11.1973. RU 2472840 C2, 20.01.2013. E. V. Makshina et. al. Review of old chemistry and new catalytic advances in on-purpose synthesis of butadiene. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, p.7921.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29,
ИНХС РАН, зав. пат. гр. Заславская Г.Ф.

(72) Автор(ы):

**Чистяков Андрей Валерьевич (RU),
Жарова Полина Александровна (RU),
Николаев Сергей Александрович (RU),
Цодиков Марк Вениаминович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
(RU)**

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к катализатору и способу алкилирования этанола изопропанолом с получением пентанола-2. Катализатор алкилирования этанола изопропанолом состоит из γ - Al_2O_3 , Cu или Ni и второго металла - Au при следующем содержании компонентов, мас. %: Au - 0,2-0,5, Ni или Cu - 0,06-0,32, γ - Al_2O_3 - остальное. Способ алкилирования этанола изопропанолом осуществляют в реакторе автоклавного типа в присутствии указанного катализатора при

парциальных давлениях этанола и изопропанола 61-100 атм, температуре 240-295°C в течение 1-8 часов при постоянном перемешивании. Технический результат - повышение селективности образования целевого продукта - пентанола-2 - при высокой степени конверсии исходных спиртов, повышение удельной производительности по целевому компоненту, сокращение времени контактирования. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 4 табл., 24 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 594 162** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

C07C 31/125 (2006.01)

C07C 29/32 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015118261/04, 18.05.2015

(24) Effective date for property rights:
18.05.2015

Priority:

(22) Date of filing: 18.05.2015

(45) Date of publication: 10.08.2016 Bull. № 22

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 29, INKHS
RAN, zav. pat. gr. Zaslavskaja G.F.

(72) Inventor(s):

CHistyakov Andrej Valerevich (RU),
ZHarova Polina Aleksandrovna (RU),
Nikolaev Sergej Aleksandrovich (RU),
TSodikov Mark Veniaminovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo
sinteza im. A.V. Topchieva Rossijskoj akademii
nauk (INKHS RAN) (RU)

(54) **CATALYST AND METHOD OF ALKYLATING ETHANOL WITH ISOPROPANOL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a catalyst and a method of alkylating ethanol with isopropanol to produce pentanol-2. Catalyst for alkylation of ethanol with isopropanol consists of γ -Al₂O₃, Cu or Ni and a second metal - Au in following proportions, wt%: Au - 0.2-0.5, Ni or Cu - 0.06-0.32, γ -Al₂O₃ - balance. Method of alkylating ethanol with isopropanol is carried

out in an autoclave-type reactor in presence of said catalyst at partial pressure of ethanol and isopropanol of 61-100 atm, temperature of 240-295 °C for 1-8 hours while stirring constantly.

EFFECT: high selectivity of formation of end product - pentanol-2 - with high degree of conversion of initial alcohols, higher efficiency on target component, reduced time of contact.

3 cl, 4 tbl, 24 ex

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способу алкилирования этанола изопропанолом и, более конкретно, к области гетерогенно-каталитических превращений смеси этанола и изопропанола в пентанол-2, который может быть использован для производства пиперилена.

5 В настоящее время интенсивно развиваются биохимические методы производства этанола и изопропанола из лигноцеллюлозных отходов биомассы. Биоспирты находят широкое применение в современной промышленности. Одним из возможных путей их использования является производство мономеров для полимерной индустрии. В частности, этанол и изопропанол, получаемые ферментацией биомассы, подвергают
10 дегидратации с целью производства этилена и пропилена. Путем совместной конверсии этанола и изопропанола обнаружена возможность получения пентанола-2, являющегося структурным предшественником ценного мономера - пиперилена. Пиперилен-изопрен-изопентеновый олигомер- заменитель растительных масел в производстве масляных и водно-дисперсионных красок. Бутадиен-пипериленовый олигомер предназначен для
15 использования в лакокрасочной промышленности взамен пищевых растительных масел и для производства различных герметиков и компаундов. Пиперилен-стирольный низкомолекулярный сополимер предназначен для изготовления маркировочного состава для разметки дорог как основа лаков, цветных эмалей и грунтовочных материалов, защитных антикоррозионных покрытий бетонных и металлических поверхностей для
20 пропитки древесины и других пористых материалов

Известен способ реализации реакции β -алкилирования вторичных спиртов первичными с использованием в качестве катализатора комплекса рутения $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ в среде гидроксида калия KOH с добавлением 1-додецена, в качестве акцептора водорода. [C.S. Cho, B.T. Kim, H.-S. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, Organometallics 2003, 22, 3608-3610].
25 Реакцию проводят в автоклаве в течение 12 ч при температуре 135°C и постоянном перемешивании. Выход целевых продуктов составляет в зависимости от условий реакции 60-90%.

Недостатком описанного способа является использование щелочи, дорогостоящего жертвенного реагента - додецена, катализаторов, растворимых в реакционной смеси,
30 что увеличивает число технологических стадий, необходимых для нейтрализации среды и выделения катализатора. Известен способ реализации реакции β -алкилирования вторичных спиртов первичными с использованием в качестве катализатора комплекса иридия (CpIrCl_2 , где Cp - пентаметилциклопентадиенил) [K. Fujita, C. Asai, T. Yamaguchi, F. Hanasaka, R. Yamaguchi, Org. Lett. 2005, 7, 4017-4019]. Реакцию осуществляют в
35 автоклаве в течение 17 ч при температуре 110°C в присутствии щелочей.

Недостатком описанного способа является длительное время контактирования, использование щелочи, катализаторов, растворимых в реакционной смеси, что увеличивает число технологических стадий, необходимых для нейтрализации среды и
40 выделения катализатора.

Известны катализатор и способ β -алкилирования фенолов вторичными спиртами по заявке CN 102627517 А. Процесс ведут в щелочной среде в присутствии неметаллического катализатора в среде воздуха или азота, при температуре 50-200°C, время реакции составляет 5-96 ч.

45 В присутствии п-хлорбензальдегида в качестве гомогенного катализатора выход продуктов алкилирования фенолов гептанолом-2 после выделения с помощью колоночной флэш-хроматографии составляет в зависимости от проводимой реакции 57-72%. Использование гомогенного катализатора PhCHO позволяет получать продуктов алкилирования фенолов 4-метилгексанолом-2, гептанолом-2 и октанолом-2

с выходами соответственно 53, 75 и 47%. При использовании в качестве гомогенного катализатора гексаналя выходы продуктов алкилирования фенолов гексанолам-2 составляет в зависимости от сореагента 54-64%.

Недостатком известного способа является необходимость обработки реакционной смеси в несколько этапов: последовательно промывают разбавленной хлористоводородной кислотой, насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем водой, далее сушат над MgSO_4 , фильтруют и концентрируют. Также недостатком является длительное время реакции.

Известны металлокомплексные катализаторы на основе ферроценов для процессов β -алкилирования вторичных спиртов первичными, в том числе изопропанола этанолом [Adv. Synth. Catal. 2012, с. 354, 328-334]. Переработку осуществляют в автоклавном реакторе в течении 12-24 часов при температурах 130-190°C, мольное отношение катализатора к исходному сырью составляет 2,5-7,5%, при этом в исходную спиртовую смесь добавляют гидроксид натрия в количестве 15-40 мол. %. Выход продуктов β -алкилирования варьируется от 54 до 97%.

Недостатком описанного способа является длительное время контактирования 12-24 ч, использование щелочи и катализаторов растворимых в реакционной смеси, что увеличивает число технологических стадий, необходимых для нейтрализации среды и выделения катализатора.

Впервые реакция алкилирования этанола изопропанолом была обнаружена И.И. Остромысленским в 1915 году [J. Ostromislenskiy, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1915, 47, с. 1472-1506.]. В результате совместного превращения, по реакции β -алкилирования, образовывался пентанол-2, выход которого не превышал 5-10%. В качестве катализатора использовался сложный оксид алюминия, меди и цинка, полученный из природной глины, диатомита, оксида цинка и оксида магния. Способ алкилирования этанола изопропанолом по этому способу проводят в присутствии описанного катализатора в реакторе автоклавного типа при температуре 280-380°C и давлении 5-10 атм в течение 12 ч. Эти катализатор и способ выбраны нами в качестве прототипа.

Указанные катализатор и способ могут выбраны в качестве наиболее близкого аналога (прототипа) изобретения.

Недостатком указанного решения является низкий выход целевого пропанола-2, а также сложность воспроизведения состава катализатора ввиду непостоянства состава природных глин и длительность контактирования - 12 часов.

Задача настоящего изобретения заключается в повышении селективности образования целевого продукта - пентанола-2 - при высокой степени конверсии исходных спиртов, повышении удельной производительности по целевому компоненту, а также сокращении времени контактирования при использовании гетерогенных катализаторов постоянного состава.

Для решения этой задачи предложен катализатор алкилирования этанола изопропанолом, состоящий из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu или Ni и второго металла - Au при следующем содержании компонентов, мас. %:

Au - 0,2-0,5,

Ni или Cu - 0,06-0,32,

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - остальное.

Также для решения этой задачи предложен способ алкилирования этанола изопропанолом в реакторе автоклавного типа в присутствии указанного катализатора,

при парциальных давлениях этанола и изопропанола 61-100 атм, температуре 240-295°C в течение 1-8 часов при постоянном перемешивании.

В реактор дополнительно могут вводить разбавитель - инертный газ - при его давлении до 10 атм.

5 Использование настоящего катализатора и способа позволяет снизить содержание активных компонентов катализатора, увеличить выход пентанола-2 и повысить селективность его получения, при сохранении высокой степени конверсии исходной смеси, обеспечить высокую чистоту получаемых фракций, снизить выход побочных продуктов.

10 В качестве реагента используют этанол (96%) без дополнительной очистки, изопропанол абсолютированный. Процесс осуществляют в мультиреакторной установке автоклавного типа Parr 5000 series, снабженной магнитными мешалками, обеспечивающими постоянное перемешивание, регуляторами-измерителями температуры и давления. Материал реактора - нержавеющая сталь SS316, объем
15 реактора 45 мл. Масса загружаемого катализатора в ходе каждого каталитического теста составляет 3 г, масса загружаемой смеси спиртов - 16 г.

По завершении реакции реактор остужают до комнатной температуры при постоянном перемешивании, затем отбирают газообразные и жидкие продукты, которые анализируют методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

20 Выход продуктов реакции определяют как отношение массы полученного компонента к массе загруженных реагентов и мольному содержанию активных компонентов катализатора.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Примеры 1-5

25 В примерах 1-5 даны результаты конверсии путем алкилирования этанола изопропанолом на катализаторе, содержащем, мас. %: Au - 0,2, Cu - 0,06, γ - Al_2O_3 -
остальное (99,74) при следующих условиях: парциальные давления этанола и
изопропанола - 100 атм, время контактирования 5 ч и различных температурах: 200,
240, 270, 295, 350°C. Результаты примеров 1-5 приведены в таблице 1. В дальнейшем
30 для краткости данный процесс именуют конверсией смеси спиртов.

Оптимальным интервалом температур является 240-295°C. При этих температурах достигаются максимальные значения конверсии исходной смеси спиртов 44,6-48,1%, и значения суммарного выхода продуктов 2040-2510 г/(г*моль акт. компонента).

35 Понижение температуры до 200°C приводит к значительному снижению конверсии смеси спиртов с 44,6-48,1 до 6%, а повышение температуры до 350°C - к значительному снижению выхода бутанола-1 и пентанола-2 - до 470 и 870 г/(г*моль акт. компонента) соответственно.

40

45

Таблица 1. Влияние температуры на основные показатели конверсии смеси спиртов

	Номера примеров				
	1	2	3	4	5
Температура, °С	200	240	270	295	350
показатели процесса					
конверсия исходной смеси, %	6,2	44,6	46,0	48,1	53,2
Выход бутанола-1, г/(г*моль акт. компонента)	230	560	736	720	470
Выход пентанола-2, г/(г*моль акт. компонента)	690	1480	1749	1790	870

Примеры 6-16

Показано влияние состава катализаторов на основные показатели процесса конверсии смеси спиртов (этанола и изопропанола) при парциальном давлении каждого спирта 100 атм, времени контактирования 5 ч, температуре 270°С. Наибольшей активностью обладают биметаллические катализаторы заявленного состава в отличие от монометаллических $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (примеры 6,7). В присутствии монометаллического $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ реакция алкилирования не идет. В присутствии монометаллического $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выходы продуктов алкилирования малы при конверсии исходной смеси спиртов не превышающей 12%. В присутствии $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора достигнута конверсия смеси спиртов 61,3%, что сравнимо с биметаллической $\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ системой, однако, значения выходов бутанола-1 и пентанола-2 в присутствии монометаллического катализатора значительно ниже - 95 и 268 г/(г*моль акт. компонента) соответственно.

Увеличение содержания Au до 0,7 мас. % (пример 13) приводит к резкому снижению селективности образования бутанола-1 и гексанола-1 - до 290 и 470 г/(г*моль акт. компонента) соответственно.

Для каталитической системы, содержащей золото и никель, оптимальным содержанием компонентов также является 0,2-0,5 мас. % Au и 0,06-0,32 мас. % Ni, что обеспечивает максимальные значения конверсии смеси этанола и изопропанола и выхода целевых продуктов (примеры 10-12), а увеличение Au до 0,7 мас. % также приводит к резкому снижению выхода бутанола-1 и пентанола-2 до 510 и 1650 г/(г*моль акт. компонента) соответственно (пример 14).

Таблица 2. Влияние состава катализатора на основные показатели процесса конверсии смеси спиртов

	номера примеров										
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
5 состав катализаторов, мас. %	Cu 0,06 Al ₂ O ₃ 99,94	Ni 0,06 Al ₂ O ₃ 99,94	Au 0,1 Cu 0,015 Al ₂ O ₃ 99,885	Au 0,1 Ni 0,015 Al ₂ O ₃ 99,885	Au 0,2 Ni 0,06 Al ₂ O ₃ 99,74	Au 0,5 Cu 0,32 Al ₂ O ₃ 99,18	Au 0,5 Ni 0,32 Al ₂ O ₃ 99,18	Au 0,7 Cu 0,4 Al ₂ O ₃ 98,9	Au 0,7 Ni 0,4 Al ₂ O ₃ 98,10	Au 0,2 Al ₂ O ₃ 99,8	Au 0,5 Al ₂ O ₃ 99,5
10 конверсия исходной смеси, %	11,8	2,0	28,2	27,5	33,6	54,6	42,8	61,4	57,2	25,6	61,3
15 Выход бутанола-1, г/(г*моль акт. компонента)	20	-	420	410	433	810	510	290	47	40	95
Выход пентанола-2, г/(г*моль акт. компонента)	30	-	1390	1480	1505	1780	1650	470	135	130	268

Примеры 17-20

Показано влияние состава исходной смеси этанола и изопропанола на основные показатели процесса конверсии смеси спиртов в присутствии катализатора того же состава, что в примерах 1, 10, при времени контактирования 5 ч и температуре 270°C. В данном интервале максимальный выход по бутанолу-1 и пентанолу-2, равный 433 и 1505 г/(г*моль акт. компонента) соответственно, достигнут при соотношении этанола и изопропанола 1:1 (пример 10).

Снижение процентного содержания изопропанола iPrOH в исходной смеси до 20 об.% приводит к значительному снижению конверсии смеси спиртов и выхода по бутанолу-1 и пентанолу-2 ввиду снижения парциального давления изопропанола до 30 атм, что меньше критического значения. Как следствие появляются диффузионные затруднения, снижающие выход целевых продуктов. Увеличение процентного содержания изопропанола в исходной смеси до 70 об.% не оправдано - оно также снижает выход целевых продуктов, т.к. в реакционной системе значительно затрудняется доступ к реакционным центрам для этанола.

Таблица 3. Влияние состава исходной смеси на основные показатели процесса конверсии смеси спиртов

номера примеров	17	18	19	20
состав исходной смеси	80 об.% EtOH + 20 об.% i-PrOH	55 об.% EtOH + 45 об.% i-PrOH	40 об.% EtOH + 60 об.% iPrOH	30 об.% EtOH + 70 об.% iPrOH
конверсия исходной смеси, %	27,9	31,2	34,1	38,2
Выход бутанола-1, г/(г*моль акт. компонента)	0	390	410	215
Выход пентанола-2, г/(г*моль акт. компонента)	365	1460	1480	1103

Примеры 21-24

Показано влияние времени контактирования на основные показатели процесса конверсии смеси спиртов в присутствии катализатора того же состава, что в примере 11, при температуре 270°C.

Таблица 4. Влияние времени контактирования на основные показатели процесса конверсии этанола

№№ приме- ров	время контактиро- вания, ч	конверсия исходной смеси, %	Выход бутанола-1, г/(г*моль акт. компонента)	Выход пентанола-2, г/(г*моль акт. компонента)
21	0,5	10	120	348
22	1	49,5	801	1754
23	8	58,1	820	1786
24	10	58,2	796	1748

Из примеров 11, 21-24 следует, что оптимальным временем контактирования является интервал 1-8 часов. В этом интервале обеспечивается максимальная производительность по пентанолу-2 1754-1786 г/г*моль акт. компонента. Уменьшение времени контактирования до 0,5 ч ведет к снижению конверсии исходной смеси до 10% и уменьшению выхода целевых продуктов более, чем в пять раз. Увеличение времени контактирования свыше 8 часов не приводит к заметному увеличению конверсии исходной смеси. Выходы целевых продуктов при этом снижаются на 24 и 38 г/г*моль акт. компонента по сравнению с оптимальным режимом, ввиду протекания побочных реакций, в которые вовлекаются пентанол-2 и бутанол-1.

Для того чтобы среда не содержала кислород, автоклавы продувают инертным газом, такими, как аргон или азот, которые могут оставаться в реакторе. На основные показатели процесса (селективность, конверсию исходной смеси, выход целевых продуктов) инертный газ при его давлении до 10 атм не влияет.

Таким образом, заявленный состав катализатора позволяет достичь высокого выхода целевых продуктов - бутанола-1 и пентанола-2, достигающего 2590 г/(г*моль акт. компонента) при конверсии исходной смеси спиртов (этанола и изопропанола) более 54%. Важно отметить, что содержание активных компонентов в катализаторе составляет не более 0,5 мас. %. Разработанный катализатор и способ алкилирования этанола изопропанолом может быть использован для эффективного получения топливных компонентов и ценных продуктов нефтехимии на базе возобновляемого сырья.

Формула изобретения

1. Катализатор алкилирования этанола изопропанолом, содержащий оксид алюминия, отличающийся тем, что в качестве оксида алюминия он содержит γ -Al₂O₃ и дополнительно Au и Cu или Ni при следующем содержании компонентов, % мас.:

Au	0,2-0,5
Cu или Ni	0,06-0,32
γ -Al ₂ O ₃	остальное

2. Способ алкилирования этанола изопропанолом в реакторе автоклавного типа в присутствии катализатора, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют

катализатор по п. 1, а указанный синтез ведут в реакторе при соотношении этанола и изопропанола, об. %: 30-55:45-70, парциальных давлениях этанола и изопропанола 61-180 атм, температуре 240-295°C в течение 1-8 часов при постоянном перемешивании.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в реактор дополнительно вводят
5 разбавитель - инертный газ при его давлении до 10 атм.

10

15

20

25

30

35

40

45