



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 161 534** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **B 01 J 27/122, C 07 C 69/96,**
68/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99124006/04, 15.11.1999
(24) Дата начала действия патента: 15.11.1999
(46) Дата публикации: 10.01.2001
(56) Ссылки: RU 2115471 C1, 20.07.1998. US 5171874 A, 15.12.1992. EP 0528498 A2, 24.02.1993. US 5004827 A, 02.04.1991. US 5233072 A, 03.08.1993. US 5391803 A, 21.02.1995. EP 0558128 A2, 01.09.1993. EP 0584785 A2, 02.03.1994.
(98) Адрес для переписки:
630090, г.Новосибирск-90, пр. ак.
Лаврентьева 5, НИЦ "Цеосит" ОИК СО РАН,
Артамонову Е.В.

(71) Заявитель:
Научно-инженерный центр "Цеосит"
объединенного института катализа СО РАН
(72) Изобретатель: Лопаткин С.В.,
Мысов В.М., Ионе К.Г.
(73) Патентообладатель:
Научно-инженерный центр "Цеосит"
объединенного института катализа СО РАН

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к органической химии, а именно к катализаторам на основе меди и способу синтеза органических карбонатов, которые применяются как заменители фосгена в синтезе поликарбонатов, изоцианатов и полиуретанов. Повышение выхода целевого продукта, увеличение активности, селективности и стабильности работы катализаторов достигается за счет использования для приготовления катализаторов твердых пористых носителей с гидрофобными свойствами поверхности. Катализатор содержит 2-35 мас.% активного компонента общей формулы CuACl , где А - анион хлора или алифатические спирты $\text{R}(\text{OH})_x$, где R - алифатический радикал с числом атомов углерода 1-12, x= 1-4, остальное - носитель, в качестве которого применяют пористые углеродные носители, а также оксиды элементов II, III и IV групп или смешанные оксиды элементов II, III и IV групп, которые подвергают закоксовыванию непредельными углеводородами общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с n =2-10 до содержания углерода в носителе 15 - 50 мас. %, имеющие химический состав поверхности, характеризующийся суммарной концентрацией карбоксильных и карбонильных групп, не превышающей 30 мкмоль/г_{нос.}, и наличием полиеновых структур

неароматического характера, которые имеют пик поглощения в ИК-спектрах носителей с частотой 1515 см^{-1} , общую поверхность 100-450 $\text{м}^2/\text{г}$, при этом 90% общей поверхности приходится на поверхность пор, имеющих диаметр более 40 \AA , и не менее

35% общей поверхности - на поверхность пор, имеющих диаметр $40 - 50 \text{ \AA}$, а объем

микропор составляет не более 5% от общего объема пор. Улучшение способа получения органических карбонатов достигается взаимодействием исходного сырья, содержащего спирты и газовую смесь, состоящую из оксида углерода (I), кислорода и азота, при температуре 130 - 220°C, давлении 5-20 атм, при весовом расходе спирта $0,5 - 5 \text{ ч}^{-1}$ и объемном расходе газовой смеси $300 - 2000 \text{ ч}^{-1}$, при объемном соотношении компонентов в газовой смеси $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{N} = 50 - 90 : 1 - 10 : 0 - 49$ в присутствии катализатора, представляющего собой нанесенное на твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности соединение меди общей формулы CuACl , где А - анион хлора (Cl^{-1}) или алифатические спирты общей формулы $\text{R}(\text{OH})_x$, где R - алифатический радикал с числом атомов углерода 1-12, x= 1 - 4. 2 с.п.ф-лы, 3 табл.

RU 2 161 534 C1

RU 2 161 534 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 161 534** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 27/122, C 07 C 69/96,
68/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99124006/04, 15.11.1999

(24) Effective date for property rights: 15.11.1999

(46) Date of publication: 10.01.2001

(98) Mail address:
630090, g. Novosibirsk-90, pr. ak.
Lavrent'eva 5, NITs "Tseosit" OIK SO RAN,
Artamonov E.V.

(71) Applicant:
Nauchno-inzhenernyj tsentr "Tseosit"
ob"edinennogo instituta kataliza SO RAN

(72) Inventor: Lopatkin S.V.,
Mysov V.M., Ione K.G.

(73) Proprietor:
Nauchno-inzhenernyj tsentr "Tseosit"
ob"edinennogo instituta kataliza SO RAN

(54) **CATALYST AND METHOD FOR PREPARING ORGANIC CARBONATES**

(57) Abstract:

FIELD: organic synthesis and catalysts.
SUBSTANCE: invention concerns copper-based catalysts for synthesis of organic carbonates useful as substitutes of phosgene in synthesis of polycarbonates, isocyanates, and polyurethanes. Yield of product, activity, selectivity, and stability of catalysts are increased when catalysts are prepared on porous solid carriers with hydrophobic surface. Catalyst, in particular, contains 2 to 35 wt % of active component with general formula $CuACl_x$, where A is chloride anion or aliphatic alcohol of general formula $R(OH)_x$, in which R is aliphatic $C_{1-C_{12}}$ radical and $x = 1-4$, on a porous carbon carrier and also oxides of II, III, and IV group elements or mixed oxides of these groups' elements. The latter are coked by unsaturated hydrocarbons having general formula C_nH_{2n-2} with $n = 2-10$ until carbon level in carrier is 15-50 wt %. Chemical formula of the surface of this type of

carriers is characterized by summary concentration of carboxyl and carbonyl groups not exceeding 30 $\mu\text{mol/g}$ and presence of nonaromatic polyene structures having IR absorption peaks with wave number 1515 cm^{-1} . Total specific surface of carrier equals 100 to 450 sq.m/g , of which 90% is the surface of pores with diameter more than 40 \AA and at least 35% is that of pores with diameter no more than 40-50 \AA , whereas volume of micropores represents 5% of the total pore volume. Improvement in preparation of organic carbonates is achieved by interaction of alcohols (weight flow rate 0.5-5 h^{-1}) and gas mixture containing carbon monoxide, oxygen, and nitrogen at volume ratio (50-90):(1-10):(0-49) (volume flow rate 300-2000 h^{-1}) at 130-220 C and pressure 5-20 atm in presence of above-indicated catalyst. EFFECT: improved catalyst activity and selectivity. 2 cl, 3 tbl, 15 ex

RU 2 161 534 C 1

RU 2 161 534 C 1

Изобретение относится к органической химии, а именно к катализаторам на основе меди и способу синтеза органических карбонатов.

Органические карбонаты применяются как заменители фосгена в синтезе поликарбонатов, изоцианатов и полиуретанов. Известны катализаторы и способы синтеза органических карбонатов (US Patent N 5004827, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96; US Patent N 5171874, С 07 С 69/96, С 07 С 68/00; EP Appl. N 0528498 A2, В 01 J 27/122, С 07 С 68/00; US Patent N 5233072, С 07 С 69/96; EP Appl. N 0558128 A2, С 07 С 69/96, С 07 С 68/00; EP Appl. N 0584785 A2, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96; US Patent N 5391803, С 07 С 69/96, Патент РФ N 2115411, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96, В 01 J 27/122).

Общей чертой всех вышеуказанных катализаторов синтеза органических карбонатов является то, что в качестве активного компонента используют неорганические соли (хлориды, нитраты, сульфаты) меди (I, II) или органические соли и комплексные соединения меди (II) с органическими лигандами, промотированные хлоридами и/или гидроксидами щелочных и/или щелочноземельных металлов, нанесенные на пористый носитель. В качестве носителя чаще всего используют пористые углеродные носители - активированные угли различного происхождения, обладающие высокой удельной поверхностью 100 - 1000 м²/г, а также цеолитные, цеолитоподобные системы и оксиды элементов II, III и IV групп периодической системы.

Катализаторы обычно готовят пропиткой пористого носителя раствором соединения меди в воде или этиловом спирте с последующей сушкой в токе инертного газа при повышенных температурах, твердофазным или жидкофазным ионным обменом из твердых смесей или растворов соединений меди в воде.

Катализаторы обладают относительно невысокой активностью, стабильностью, селективностью. Поэтому конверсия метанола для известных способов получения органических карбонатов не превышает 15-20%, селективность процессов по метанолу не превышает 85-90%, а по оксиду углерода (I) - 50-60%. Применяемые катализаторы примерно за 20-30 часов работы теряют до 50% начальной активности, а катализаторы на основе углеродных носителей обладают невысокой механической прочностью.

Органические карбонаты согласно вышеуказанным способам получают посредством контактирования исходной реакционной смеси в газовой фазе с катализатором при температурах 80 - 250°C, давлениях 1-35 атм. Исходная реакционная смесь включает спирт общей формулы ROH, где R - это алифатический или ароматический радикал, оксид углерода (II) и кислород, при мольном соотношении CO:O₂ 0,1:100 и мольном соотношении спирт:кислород 0,1:2.

Конверсия метанола для известных способов получения органических карбонатов не превышает 15-20%, селективность процессов по метанолу не превышает 85-90%, а по оксиду углерода (I) - 50-60%. Применяемые катализаторы примерно за 20-30 часов работы теряют до 50% начальной активности, а при использовании углеродных

носителей возникают проблемы с низкой механической прочностью катализаторов.

Таким образом, основными недостатками известных способов получения органических карбонатов являются:

- 5 1) относительно невысокие выходы целевых продуктов, что является следствием низкой активности катализаторов,
- 10 2) малая продолжительность стабильной работы катализаторов и необходимость использования для регенерации катализаторов хлорсодержащих соединений, вызывающих коррозию аппаратуры,
- 3) низкая селективность процессов по метанолу и окиси углерода (I),
- 15 4) низкая механическая прочность используемых гетерогенных углеродных катализаторов.

Наиболее близкими к предлагаемому изобретению по катализаторам и способу получения органических карбонатов являются Патент РФ N 2115411, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96, В 01 J 27/122 - прототип; US Patent N 5171874, С 07 С 69/96, С 07 С 68/00 - аналог.

Согласно US Patent N 5171874, С 07 С 69/96, С 07 С 68/00 - аналог катализатор синтеза диметилкарбоната готовят на основе цеолита природного происхождения - монморилонита, представляющего собой природный смешанный оксид кремния и алюминия, который сначала подвергается очистке от внеклеточных ионов кальция и железа, а также от органических веществ. После этого на подготовленный носитель наносится медь методом ионного обмена из водного раствора нитрата меди (II). Полученный катализатор сушат на воздухе при комнатной температуре.

Процесс синтеза диметилкарбоната проводят при следующих условиях: проточный реактор, весовые скорости подачи CO, кислорода и метанола равны 1000 ч⁻¹, 160 ч⁻¹ и 1,2 ч⁻¹ соответственно. Процесс проводится в интервале температур 70-120°C при давлении 38 атм.

Производительность по диметилкарбонату не превышает 0,00064 моль/см³ · час, селективность на поданный метанол не более 80%, а на поданную окись углерода не более 50%, данные по изучению стабильности работы катализаторов отсутствуют. Основными недостатками катализаторов на основе оксидных и смешанных оксидных систем, близких к предлагаемому, являются:

- 45 1) относительно низкая активность катализаторов,
- 50 2) относительно низкая селективность по окиси углерода (I) и метанолу.

Основным недостатком предлагаемых способов получения диметилкарбоната является низкий выход целевого продукта, обусловленный низкой активностью и селективностью катализатора.

Согласно Патенту РФ N 2115411, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96 - прототип катализатор готовят одностадийной пропиткой углеродного носителя (S_{уд}=220 м²/г) раствором, содержащим хлорид меди (II) и органический лиганд (многоатомные алифатические спирты, ароматические спирты, diketоны, многоосновные органические и неорганические кислоты). После пропитки катализаторы сушат в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего сушат в

токе азота при повышенной температуре несколько часов. Процесс синтеза диметилкарбоната проводят при следующих условиях: проточный реактор, реакционная смесь CO , O_2 и N_2 с содержанием компонентов 75:5:20 об.% соответственно, давление до 6 атм, температура 150°C , весовой расход метанола 1 ч^{-1} расход газовой смеси 120 мл/мин.

Производительность по диметилкарбонату не превышает $0,002 \text{ моль/г}_{\text{кат}} \cdot \text{час}$, селективность на поданный метанол 92-94%. Время работы катализатора без существенной потери активности 50 часов.

Основными недостатками катализаторов, наиболее близких к предлагаемому, являются:

1) использование сложных органических соединений меди для приготовления катализаторов,

2) относительно низкая активность и стабильность катализаторов,

3) относительно низкая селективность по окиси углерода (I) и метанолу.

Основными недостатками предлагаемых способов получения диметилкарбоната являются:

1) низкий выход целевого продукта, обусловленный низкой активностью и селективностью катализатора,

2) низкая продолжительность стабильной работы катализаторов.

Основной задачей настоящего изобретения является создание улучшенного способа получения органических карбонатов, который характеризуется повышенным выходом целевого продукта, высокой активностью, стабильностью и селективностью катализаторов.

Поставленная задача решается тем, что предлагаемый катализатор для получения органических карбонатов содержит твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности, определенной пористой структурой и химическим составом поверхности, и каталитически активный компонент. В качестве каталитически активного компонента используются соединения меди общей формулы CuACl , где A - анион хлора (Cl^-), или алифатические спирты общей формулы R(OH)_x , где R - алифатический радикал с числом атомов углерода 1-12, $x = 1-4$, а в качестве носителя для каталитически активного компонента применяют пористые углеродные носители или оксиды элементов II, III и IV групп, или смешанные оксиды элементов II, III и IV групп, которые подвергают закоксовыванию непредельными углеводородами общей формулы C_nH_{2n} или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с $n = 2-10$ до содержания углерода в носителе 15 - 50 мас.%, имеющие химический состав поверхности, характеризующийся суммарной концентрацией карбоксильных и карбонильных групп, не превышающей $30 \text{ мкмоль/г}_{\text{нос}}$, и наличием полиеновых структур неароматического характера, которые имеют пик поглощения в ИК-спектрах носителей с частотой 1515 см^{-1} , а также тем, что твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности имеет общую поверхность $100 - 450 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом 90% общей поверхности приходится на поверхность пор, имеющих диаметр более 40

ангстрем, и не менее 35% общей поверхности - на поверхность пор, имеющих диаметр от 40 до 50 ангстрем, а объем микропор составляет не более 5% от общего объема пор, при следующем соотношении компонентов катализатора в мас.%: каталитически активный компонент 2-35, пористый носитель - остальное.

Поставленная задача решается также тем, что в предлагаемом способе получения органических карбонатов, включающем взаимодействие исходного сырья, содержащего спирты и газовую смесь, состоящую из оксида углерода (I), кислорода и азота в присутствии катализатора при температуре $130 - 220^\circ\text{C}$, при давлении 5-20 атм, при весовом расходе спирта $0,5-5 \text{ ч}^{-1}$ и объемном расходе газовой смеси 300-2000 ч^{-1} при объемном соотношении компонентов в газовой смеси $\text{CO}:\text{O}_2:\text{N}_2$ 50-90:1-10:0-49; в качестве катализатора используют нанесенный на твердый пористый носитель каталитически активный компонент, в качестве которого используют соединение меди общей формулы CuACl , где A - анион хлора (Cl^-), или алифатические спирты общей формулы R(OH)_x , где R - алифатический радикал с числом атомов углерода 1-12, $x = 1-4$, а в качестве носителя применяется твердая пористая система с гидрофобными свойствами поверхности, которая представляет собой пористый углеродный носитель или оксиды элементов II, III и IV групп, или смешанные оксиды элементов II, III и IV групп, которые подвергают закоксовыванию непредельными углеводородами общей формулы C_nH_{2n} или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с $n = 2-10$ до содержания углерода в носителе 15 - 50 мас. %, имеющие химический состав поверхности, характеризующийся суммарной концентрацией карбоксильных и карбонильных групп, не превышающей $30 \text{ мкмоль/г}_{\text{нос}}$, и наличием полиеновых структур неароматического характера, которые имеют пик поглощения в ИК-спектрах носителей с частотой 1515 см^{-1} , а также тем, что твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности имеет общую поверхность $100 - 450 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом 90% общей поверхности приходится на поверхность пор, имеющих диаметр более 40 ангстрем, и не менее 35% общей поверхности - на поверхность пор, имеющих диаметр от 40 до 50 ангстрем, а объем микропор составляет не более 5% от общего объема пор, при следующем соотношении компонентов катализатора в мас.%: каталитически активный компонент 2-35, пористый носитель - остальное.

Отличительными признаками изобретения являются гидрофобный носитель с его характеристиками пористой структуры и химического состава поверхности, использование нового катализатора для синтеза органических карбонатов.

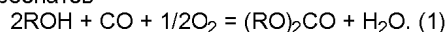
Заявляемый интервал по содержанию каталитически активного компонента в предлагаемом катализаторе подобран экспериментально. Нижний предел обусловлен низкой активностью катализатора в целевой реакции, а верхний - существенным уменьшением дисперсности распределения активного компонента вследствие его высокой

концентрации.

Требования к удельной поверхности и пористой структуре носителя определены экспериментально и обусловлены возможностью получения наиболее оптимального распределения активного компонента на поверхности носителя, обеспечивающего максимальную активность катализатора.

Требования к химическому составу поверхности обусловлены необходимостью обеспечения максимальной гидрофобности поверхности носителя для уменьшения дезактивирующего влияния паров воды, которая выделяется в ходе реакции синтеза органических карбонатов (I), что позволяет увеличить активность и стабильность работы катализатора. При использовании в приготовлении катализатора для синтеза органических карбонатов носителя, не отвечающего требованиям к удельной поверхности, пористой структуре и химическому составу поверхности, катализатор показывает худшие показатели по сравнению с другими системами (см. примеры 10 и 11). Свойства и обозначения носителей, используемых при приготовлении предлагаемых катализаторов, приводятся в таблицах 1 и 2.

Реакция получения органических карбонатов



Специальная обработка оксидного носителя, обладающего пористой структурой, отвечающей указанным требованиям, перед нанесением каталитически активного компонента проводится с целью увеличения гидрофобности поверхности оксидных систем, что позволяет существенно улучшить активность, селективность и стабильность работы катализаторов синтеза органических карбонатов по сравнению с оксидными системами, которые не подвергаются специальной обработке.

Условия специальной обработки, содержание углерода в носителе подбирались экспериментально исходя из максимизации активности и селективности получаемых катализаторов.

Таким образом, предлагаемые в соответствии с изобретением катализаторы на основе углеродных и оксидных систем обеспечивают повышенную активность и селективность, а следовательно, и повышенный выход целевых продуктов по сравнению с известными катализаторами на основе аналогичных углеродных и оксидных носителей.

Приведенные ниже примеры детально описывают настоящее изобретение и иллюстрируют его промышленную применимость.

Пример 1: (прототип, Патент РФ N 2115411, С 07 С 68/00, С 07 С 69/96, В 01 J 27/122)

Углеродный носитель ($S_{уд}=220 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0,25 - 1,00 мм) в количестве 30 г пропитывают 30 мл этанола, содержащего 7,6 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 4,0 г глицерина (мольное соотношение $\text{Cu}/\text{глицерин} = 1$) в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего нагревают в токе азота при 190°C четыре часа. Полученный катализатор содержит 7,3% меди. 10 мл (7 г) полученного катализатора загружают в проточный реактор из

нержавеющей стали диаметром 12 мм, после чего реактор продувают реакционной смесью CO , O_2 и N_2 с содержанием компонентов 75:5:20 об.% соответственно, поднимают давление до 6 атм, нагревают до 150°C и начинают подачу метанола. Весовой расход метанола 1 ч^{-1} расход газовой смеси 120 мл/мин. Жидкие продукты собирают в сборнике, охлаждаемом водой, и анализируют через каждый час методом газовой хроматографии. С той же периодичностью проводится анализ газообразных продуктов реакции. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 2: (аналог, US Patent N 5171874, С 07 С 69/96, С 07 С 68/00)

Натуральная глина, монморилонит, подвергается стандартной процедуре очистки от внеклеточных ионов кальция и железа, а также от органических веществ. После этого на подготовленный носитель наносится медь методом ионного обмена из водного раствора нитрата меди (II). Массовое содержание меди в полученном катализаторе - 7,0%. Полученный катализатор сушат на воздухе при комнатной температуре. После этого помещают в проточный реактор из нержавеющей стали диаметром 19 мм. В реактор подаются азот, кислород, CO и метанол. Метанол подается в виде жидкости. Весовые скорости подачи CO , кислорода и метанола равны 1000 ч^{-1} , 160 ч^{-1} и $1,2 \text{ ч}^{-1}$ соответственно. Процесс проводится в интервале температур $70\text{-}120^\circ\text{C}$ при давлении 38 атм. Продукты конденсируются в холодильнике, который охлаждается сухим льдом, и анализируются каждые два часа. Анализ продуктов газохроматографический. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 3:

30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) трижды пропитывают 20 мл этанола, содержащего 3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в сушильном шкафу при температуре 80°C . Полученный катализатор содержит 8,5 мас.% меди. Приготовленный катализатор в количестве 15 мл (11,5 г) помещают в изотермический реактор из нержавеющей стали диаметром 15 мм, после чего реактор продувают реакционной смесью CO , кислорода и азота с соотношением реагентов 75:5:20 объемных %, объемная скорость подачи смеси - 650 ч^{-1} . Процесс получения органических карбонатов проводят при $T = 150^\circ\text{C}$ и давлении 12 атм. После достижения температуры проведения процесса в реактор подают метанол с весовой скоростью подачи $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Продукты собирают в холодильнике и анализируют каждые два часа. Анализ продуктов газохроматографический. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 4:

25 г углеродного носителя (носитель С-2, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) дважды пропитывают 18 мл этанола, содержащего 3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в

сушильном шкафу при температуре 200°C. Полученный катализатор содержит 7,1 мас.% меди. Приготовленный катализатор в количестве 15 мл (11,5 г) помещают в изотермический реактор из нержавеющей стали диаметром 15 мм, после чего реактор продувают реакционной смесью CO, кислорода и азота с соотношением реагентов 75:5:20 объемных %, объемная скорость подачи смеси - 650 ч⁻¹. Процесс получения органических карбонатов проводят при T= 150 °C и давлении 12 атм. После достижения температуры проведения процесса в реактор подают метанол с весовой скоростью подачи 0,5 ч⁻¹. Продукты собирают в холодильнике и анализируют каждые два часа. Анализ продуктов газохроматографический. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 5:

Аналогичен примеру 3, только 30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) пропитывают 15 мл этанола, содержащего 5,7 г CuCl₂ · 2H₂O, после пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота при температуре 300°C в течение 2 часов. Полученный катализатор содержит 5,9 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 6:

Аналогичен примеру 3, только 30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) трижды пропитывают 15 мл этанола, содержащего 3 г CuCl₂ · 2H₂O и 1,6 г глицерина), после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота при температуре 150 °C. Полученный катализатор содержит 8,5 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 7:

Аналогичен примеру 6, только 30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) трижды пропитывают 15 мл этанола, содержащего 2,6 г CuCl₂ · 2H₂O и 1,6 г глицерина), после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота при температуре 150°C. Полученный катализатор содержит 7,6 мас. % меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 8:

Аналогичен примеру 5, только 30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) пропитывают 15 мл этанола, содержащего 5,7 г CuCl₂ · 2H₂O, после пропитки сушат в течение 2 часов в сушильном шкафу при температуре 60°C, после чего прогревают в токе азота при температуре 300°C в течение 2 часов. Полученный катализатор содержит 5,9 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 9:

Аналогичен примеру 4, только 25 г углеродного носителя (носитель С-2, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) дважды пропитывают 18 мл этанола, содержащего 2,5 г

CuCl₂ · 2H₂O, после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в сушильном шкафу при температуре 150°C. Полученный катализатор содержит 6,2 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 10:

Аналогичен примеру 3, только 30 г углеродного носителя (носитель С-3, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) пропитывают 10 мл этанола, содержащего 5 г CuCl₂ · 2H₂O, после пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота при температуре 300 °C. Полученный катализатор содержит 5,3 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 11:

20 г закоксованного оксида алюминия с массовым содержанием углерода 15,3% (носитель А-1, фракция 0,25 - 1 мм, таблицы 1 и 2) дважды пропитывают 10 мл этанола, содержащего 3 г CuCl₂ · 2H₂O, после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота в течение трех часов при температуре 200°C. Затем катализатор охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в токе азота 12 часов. Полученный катализатор содержит 8,8 мас.% меди. Приготовленный катализатор в количестве 15 мл (15,5 г) помещают в изотермический реактор из нержавеющей стали диаметром 15 мм, после чего реактор продувают реакционной смесью CO, кислорода и азота с соотношением реагентов 75:5:20 объемных %, объемная скорость подачи смеси - 650 ч⁻¹. Процесс получения органических карбонатов проводят при T=150 °C и давлении 12 атм. После достижения температуры проведения процесса в реактор подают метанол с весовой скоростью подачи 0,5 ч⁻¹. Продукты собирают в холодильнике и анализируют каждые два часа. Анализ продуктов газохроматографический. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 12:

20 г закоксованного оксида алюминия с массовым содержанием углерода 24,6% (носитель А-2, фракция 0,25 - 1 мм, таблицы 1 и 2) пропитывают 10 мл этанола, содержащего 3,3 г CuCl₂ · 2H₂O, после пропитки сушат на воздухе в течение 1 часа при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота в течение трех часов при температуре 300°C. Затем катализатор охлаждают до комнатной температуры и выдерживают в токе азота 12 часов. Полученный катализатор содержит 5,4 мас.% меди. Приготовленный катализатор в количестве 15 мл (18,5 г) помещают в изотермический реактор из нержавеющей стали диаметром 15 мм, после чего реактор продувают реакционной смесью CO, кислорода и азота с соотношением реагентов 75:5:20 объемных %, объемная скорость подачи смеси - 650 ч⁻¹. Процесс получения органических карбонатов проводят при T= 150 °C и давлении 12 атм. После достижения температуры проведения процесса в реактор

подают метанол с весовой скоростью подачи $0,5 \text{ ч}^{-1}$. Продукты собирают в холодильнике и анализируют каждые два часа. Анализ продуктов газохроматографический. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 13:

Аналогичен примеру 12, только нанесение хлорида меди производилось совместно с глицерином, при этом пропитка производилась дважды 10 мл этанола, содержащего 3,3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1,7 г глицерина. Полученный катализатор содержит 9,2 мас.% меди, мольное соотношение $\text{Cu}/\text{глицерин} = 1$. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 14:

Аналогичен примеру 13, только пропитка 10 мл этанола, содержащего 3,3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ производится дважды. Полученный катализатор содержит 9,2 мас.% меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Пример 15:

Аналогичен примеру 6, только 30 г углеродного носителя (носитель С-1, фракция 1 - 2 мм, таблицы 1 и 2) трижды пропитывают 15 мл этанола, содержащего 2,3 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1,6 г глицерина), после каждой пропитки сушат в течение 2 часов на воздухе при комнатной температуре, после чего прогревают в токе азота при температуре 150°C . Полученный катализатор содержит 7,8 мас. % меди. Результаты каталитических экспериментов приводятся в таблице 3.

Формула изобретения:

1. Катализатор для получения органических карбонатов, содержащий твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности и каталитически активный компонент общей формулы CuACl , где А - анион хлора (Cl^-) или алифатические спирты общей формулы $\text{R}(\text{OH})_x$, где R - алифатический радикал с числом атомов углерода 1 - 12, $x = 1 - 4$, отличающийся тем, что в качестве носителя применяют пористые углеродные носители, или оксиды элементов II, III и IV групп, или смешанные оксиды элементов II, III и IV групп, которые подвергают закоксовыванию непредельными углеводородами общей формулы C_nH_{2n} или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с $n = 2 - 10$ до содержания углерода в носителе 15 - 50 мас.%, имеющие химический состав поверхности, характеризующийся суммарной концентрацией карбоксильных и карбонильных групп не превышающей 30 мкмоль/ $\text{г}_{\text{нос}}$ и наличием полиеновых структур неароматического характера, которые имеют пик поглощения в ИК спектрах носителей с частотой 1515 см^{-1} , твердый пористый

носитель с гидрофобными свойствами поверхности имеет общую поверхность 100 - 450 $\text{м}^2/\text{г}$, при этом 90% общей поверхности приходится на поверхность пор, имеющих диаметр более 40 нм , и не менее 35% общей

поверхности - на поверхности пор, имеющих диаметр 40 - 50 нм , а объем микропор

составляет не более 5% от общего объема пор при следующем соотношении компонентов катализатора, мас. %:

Каталитически активный компонент - 2 - 35

Пористый носитель - Остальное

2. Способ получения органических карбонатов, включающий взаимодействие исходного сырья, содержащего спирты и газовую смесь, состоящую из оксида углерода (I), кислорода и азота, в присутствии катализатора при температуре 130 - 220°C , давлении 5 - 20 атм, при весовом расходе спирта 0,5 - 5 ч^{-1} и объемном расходе газовой смеси 300 - 2000 ч^{-1} , при объемном соотношении компонентов в газовой смеси $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 50 - 90 : 1 - 10 : 0 - 49$,

отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии катализатора, представляющего собой нанесенное на твердый пористый носитель с гидрофобными свойствами поверхности соединение меди общей формулы CuACl , где А - анион хлора (Cl^-) или алифатические спирты общей формулы $\text{R}(\text{OH})_x$, где R - алифатический радикал с

числом атомов углерода 1 - 12, $x = 1 - 4$, а в качестве носителя применяют пористые углеродные носители, или оксиды элементов II, III или IV групп, или смешанные оксиды элементов II, III или IV групп, которые подвергают закоксовыванию непредельными углеводородами общей формулы C_nH_{2n} или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с $n = 2 - 10$ до содержания углерода в носителе 15 - 50 мас.%, имеющие химический состав поверхности, характеризующийся суммарной концентрацией карбоксильных и карбонильных групп, не превышающей 30 мкмоль/ $\text{г}_{\text{нос}}$, и наличием полиеновых структур

неароматического характера, которые имеют пик поглощения в ИК спектрах носителей с частотой 1515 см^{-1} , общую поверхность 100 - 450 $\text{м}^2/\text{г}$, при этом 90% общей поверхности приходится на поверхность пор, имеющих диаметр более 40 нм , и не менее 35% общей

поверхности - на поверхность пор, имеющих диаметр 40 - 50 нм , а объем микропор

составляет не более 5% от общего объема пор при следующем соотношении компонентов катализатора, мас. %:

Каталитически активный компонент - 2 - 35

Пористый носитель - Остальное

Таблица 1
Химический состав используемых носителей

Носитель	Массовое содержание углерода, %	Массовое содержание оксида алюминия, %
С-1	100	-
С-2	100	-
С-3	100	-
А-1	15,3	84,7
А-2	24,6	75,4

Таблица 2
Текстурные и химические характеристики пористых углеродных носителей используемых для приготовления катализаторов

Носитель	Поверхность, м ² /г	Доля общей поверхности для пор с диаметром более 40 анг-стрем, %	Доля общей поверхности для пор с диаметром более 40 и менее 50 анг-стрем, %	Доля общего объема пор для микропор с диаметром менее 20 анг-стрем, %	Концентрация групп СОО на поверхности, ν=1580 см ⁻¹ мкмоль/г	Концентрация групп СО на поверхности, ν=1700 см ⁻¹ мкмоль/г	Полиеновые неароматические структуры, ν=1515 см ⁻¹
С-1	328	90,0	66,7	5,0	нет	нет	+
С-2	422	95,8	42,1	1,3	нет	10	+
С-3	64	95,1	47,6	1,2	140	10	-
А-1	165	96	35,3	1,8	150	10	-
А-2	112	96	37,4	1,3	нет	10	+

RU 2 1 6 1 5 3 4 С 1

RU 2 1 6 1 5 3 4 С 1

Таблица 3

Выход диметилкарбоната и селективность для всех катализаторов

Пример	Носитель	Органи- ческий лиганд	Содержание меди, % масс.	Производительность по диметилкарбонату, моль _{ДМК} /г _{КАТ} · час · 10 ³		Селективность на поданные			
						метанол, %		CO ₂ , %	
				Через 8 часов	через 50 часов	через 8 часов	через 50 часов	через 8 часов	через 50 часов
1	углеродный	C ₃ H ₈ O ₃	7,3	1,76	1,82	94,5	94,0	-	-
2	цеолит	Нет	7,0	0,64*	-	28,0*	-	51,0*	-
				Через 2 часа	через 16 часов	через 2 часа	через 16 часов	через 2 часа	Через 16 часов
3	C-1	Нет	8,5	1,81	1,97	86,4	92,0	68,1	71,9
4	C-2	Нет	7,1	1,51	2,72	84,2	95,1	29,4	60,7
5	C-1	Нет	5,9	1,21	1,67	96,0	94,8	32,9	71,7
6	C-1	C ₃ H ₈ O ₃	8,5	2,27	2,42	90,5	95,7	68,4	77,1
				Через 2 часа	через 20 часов	через 2 часа	через 20 часов	через 2 часа	Через 20 часов
7	C-1	C ₃ H ₈ O ₃	7,6	1,21	1,82	93,5	96,5	50,0	83,1
				Через 2 часа	через 8 часов	через 2 часа	через 8 часов	через 2 часа	Через 8 часов
8	C-1	Нет	5,9	1,21	1,81	90,7	96,6	60,4	98,1
9	C-2	Нет	6,2	2,88	2,88	91,6	95,6	70,1	69,5
10	C-3	Нет	5,3	0,75	0,60	86,3	90,9	60,0	75,0
11	A-1	Нет	8,8	0,3	0,45	85,0	84,4	29,2	41,9
12	A-2	Нет	5,4	0,75	0,75	90,9	92,4	71,1	71,4
13	A-2	Нет	9,2	1,1	0,75	91,0	91,6	59,6	40,7
14	A-2	C ₃ H ₈ O ₃	9,2	0,61	0,61	87,0	90,6	73,5	63,3
				Через 2 часа	Через 44 часа	Через 2 часа	Через 44 часа	Через 2 часа	Через 44 часа
15	C-1	C ₃ H ₈ O ₃	7,8	1,36	1,36	91,8	91,1	75,3	61,9

*) Производительность по диметилкарбонату приводится для 2 часов работы катализатора, в единицах моль/см³_{КАТ} · час, другие параметры также приводятся для 2 часов работы катализатора.

RU 2 1 6 1 5 3 4 C 1

RU 2 1 6 1 5 3 4 C 1