



(51) МПК

B01J 23/72 (2006.01)*B01J 37/18* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)*C07C 29/136* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005141791/04, 21.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.12.2005

(45) Опубликовано: 10.01.2007 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2002087035 A, 04.07.2002. SU 442822
A, 15.09.1974. SU 194077 A, 30.03.1967. SU
310671 A, 09.08.1971. US 4780448 A, 25.10.1988.

Адрес для переписки:
630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,
5, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Симакова Ирина Леонидовна (RU),
Симонов Михаил Николаевич (RU),
Демешкина Маргарита Петровна (RU),
Минюкова Татьяна Петровна (RU),
Хасин Александр Александрович (RU),
Юрьева Тамара Михайловна (RU),
Пармон Валентин Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) КАТАЛИЗАТОР, СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИГИДРОКСИАЛКАНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения
дигидроксиалканов каталитическим
гидрированием, в частности каталитическим
гидрированием карбоксильных групп
гидроксикарбоновых кислот. Описан катализатор
на основе меди и оксида кремния, содержащий

22.5-53.0 мас.% меди. Катализатор готовят
восстановительным терморазложением силиката
меди в токе водорода при температуре 380-450°C
и применяют в процессах получения
дигидроксиалканов при температуре 180-200°C.
Технический результат - повышение активности и
селективности катализатора. 3 н.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 290 994** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07C 29/136 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005141791/04**, **21.12.2005**

(24) Effective date for property rights: **21.12.2005**

(45) Date of publication: **10.01.2007 Bull. 1**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr. Akad. Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Simakova Irina Leonidovna (RU),
Simonov Mikhail Nikolaevich (RU),
Demeshkina Margarita Petrovna (RU),
Minjukova Tat'jana Petrovna (RU),
Khasin Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Jur'eva Tamara Mikhajlovna (RU),
Parmon Valentin Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza im. G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) **CATALYST, METHOD FOR PREPARATION THEREOF, AND DIHYDROXYALKANE
PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: hydrogenation-dehydrogenation catalysts.

SUBSTANCE: invention provides copper and silica-based catalyst containing 22.5-53.0% copper. Catalyst is prepared by reductive thermal decomposition of copper silicate in hydrogen flow

at 380-450°C. catalyst is used in dihydroxyalkane production processes carried out at 180-200°C.

EFFECT: increased activity and selectivity of catalyst.

3 cl, 1 tbl, 8 ex

RU 2 2 9 0 9 9 4 C 1

RU 2 2 9 0 9 9 4 C 1

Изобретение относится к области получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием, в частности каталитическим гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот.

5 Дигидроксиалканы, такие как этиленгликоль и пропиленгликоль, находят применение в производстве полиэфирных смол, в составе антиобледеющих растворов, в производстве пищевых, косметических и лекарственных продуктов. Пропиленгликоль в отличие от этиленгликоля менее токсичен.

10 Традиционно производство пропиленгликоля базируется на органических соединениях, содержащихся в нефти. Пропиленгликоль получают путем гидратации пропиленоксида, стадия гидролиза которого требует высокого давления и высокой температуры. Производство пропиленоксида представляет собой сложный многостадийный процесс, отличающийся образованием большого количества побочных продуктов и низким выходом целевого продукта, что приводит к возникновению экологических проблем. [Shmant H.H. Organic Building Blocs of the Chemical industry, Wiley, New York, pp.281-283 (1989)].

15 В связи с необходимостью разработки более дешевого и экологически безопасного способа получения пропиленгликоля особый интерес представляет его производство из возобновляемых источников сырья, таких как растения. Хорошо известно, что растения в процессе переработки атмосферного диоксида углерода производят глюкозу, ферментация которой приводит к образованию молочной кислоты.

20 Количество природных ресурсов далеко не безгранично, цена продуктов переработки природных ресурсов несомненно будет возрастать. С другой стороны, очевиден прогресс в технологиях ферментации и сепарации, поэтому цена продуктов ферментации будет снижаться. Более того, тогда как производство глюкозы и молочной кислоты будет увеличиваться, цена молочной кислоты должна упасть из-за растущей конкуренции и

25 снижения средних затрат по мере увеличения объема выпуска.

Конверсия карбоксильной группы молочной кислоты в гидроксильную группу приводит к 1,2-пропандиолу. Таким образом, если найти экономически оправданный метод восстановления карбоксильной группы гидроксикарбоновой кислоты до гидроксильной группы, был бы найден путь производства 1,2-пропандиола из возобновляемого ресурса.

30 Хорошо известно, что каталитическое гидрирование карбоновых кислот - это трудноосуществимый процесс, поэтому на практике его осуществляют в две стадии, когда карбоновую кислоту сначала превращают в производное, например эфир или ангидрид. Методы прямого восстановления карбоновых кислот также описаны в литературе [US 4613707, С 07 С 29/136, С 07 С 29/14, 23.09.76], но требуют высокого давления

35 водорода и обычно ведутся в жидкой фазе. Процесс прямого восстановления гидроксикарбоновых кислот до дигидроксиалканов, в частности процесс, проходящий при низких давлениях водорода мог бы снизить затраты, связанные с превращением карбоксильной группы в ее производное и затраты на закупку и использование дорогостоящего оборудования для создания и поддержания высокого давления.

40 Известен катализатор для процесса прямого восстановления гидроксикарбоновых кислот до дигидроксиалканов, состоящий из меди, нанесенной в количестве от 9 до 22 мас.% на диоксид кремния, поверхностные гидроксильные группы которого могут быть закрыты силанольными и/или алкильными группами. Катализатор готовят методом пропитки по влагоемкости следующим образом: силикагель (Cab-O-Sil® BH-5, Cabot® Corporation) высушивают при температуре 120°C, пропитывают этанольным раствором

45 гидрата нитрата меди, затем проводят восстановление катализатора в токе водорода при температуре 300°C в течение 8 ч.

Гидрирование карбоксильной группы гидроксикарбоновой кислоты проводят в паровой фазе при давлении водорода от менее чем 0,9 атм до 27,5 атм и температуре от 112,5 до

50 275°C. При давлении водорода 1 атм в оптимальных условиях конверсия молочной кислоты достигает 7,3% с селективностью 75% [Пат. США 6455742, С 07 С 29/141, 24.09.2002].

Недостатком известного катализатора является невысокая производительность по

целевому продукту.

Изобретение решает задачу увеличения производительности процесса.

Технический результат - повышение активности и селективности катализатора.

Задача решается составом катализатора получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот на основе меди и оксида кремния, который содержит 22.5-53.1 мас.% меди.

Задача решается также способом приготовления катализатора получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием, который готовят восстановительным терморазложением силиката меди, при этом получают катализатор, который содержит 22.5-53.0 мас.% меди.

Катализатор готовят восстановительным терморазложением в токе водорода при температуре 380-450°C в течение времени не менее 2 ч. В качестве силиката меди можно использовать природные и синтетические силикаты с заданным содержанием меди.

Задача решается также способом получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот при температуре 180-200°C в присутствии медно-кремниевого катализатора, где в качестве катализатора используют катализатор, описанный выше.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

Катализатор, содержащий 22,5 мас.% меди, готовят методом терморазложения силиката меди в токе водорода при температуре 400°C в течение 2 ч.

Катализатор применяют в реакции гидрирования молочной кислоты. В стеклянный/кварцевый трубчатый U-образный термостатируемый реактор помещают 0,5 г катализатора фракции 0.25-0.5 мм, смешанного с кварцевым стеклом фракции от 0,63 до 1,6 мм. Устанавливают рабочую температуру 200°C в реакторе, поток водорода 10 л/ч и дозируют водный раствор молочной кислоты (16 мас.%) со скоростью 0,3 мл/ч. На выходе из реактора жидкие продукты собирают в ловушку и анализируют газохроматографически.

Состав продуктов реакции: 36,8% пропионовая кислота, 43,7% пропиленгликоль, 16,3% молочная кислота.

Пример 2.

Аналогичен примеру 1, с тем отличием, что используют катализаторы с содержанием меди 45,5 мас.%.

Состав продуктов реакции: 29,1% пропионовая кислота, 66,3% пропиленгликоль, 3,4% молочная кислота.

Пример 3.

Аналогичен примеру 1, с тем отличием, что используют катализатор с содержанием меди 53,1 мас.%, процесс ведут при температуре 180°C, скоростью подачи раствора молочной кислоты 0,3 мл/ч с концентрацией 16 мас.%.

Состав продуктов реакции: 23,8% пропанол, 54,2% пропионовая кислота, 2,4% пропиленгликоль, 0,8% молочная кислота.

Пример 4.

Аналогичен примеру 2, с тем отличием, что процесс ведут при температуре 180°C со скоростью подачи раствора молочной кислоты 0,2 мл/ч.

Состав продуктов реакции: 17,1% пропионовая кислота, 71,6% пропиленгликоль, 12,3% молочная кислота.

Пример 5.

Аналогичен примеру 4, с тем отличием, что процесс ведут со скоростью подачи раствора молочной кислоты 0,3 мл/ч.

Состав продуктов реакции: 13,5% пропионовая кислота, 36,4% пропиленгликоль, 51,1% молочная кислота.

Пример 6.

Аналогичен примеру 4, с тем отличием, что процесс ведут со скоростью подачи раствора молочной кислоты 0,4 мл/ч.

Состав продуктов реакции: 9,4% пропионовая кислота, 32,2% пропиленгликоль, 59,4% молочная кислота.

Пример 7.

Аналогичен примеру 4, с тем отличием, что процесс ведут со скоростью подачи
5 раствора молочной кислоты 0,9 мл/ч.

Состав продуктов реакции: 5,1% пропионовая кислота, 11,3% пропиленгликоль, 84,6% молочная кислота.

Результаты тестирования катализаторов сведены в таблицу.

Таблица					
Содержание меди, мас.%	Температура реакции, °С	Скорость подачи, мл/ч	Степень превращения, %	Селективность в пропиленгликоль, %	Селективность в пропионовую кислоту, %
22,5	200	0,3	84	53	43
45,5	180	0,2	88	81	19
45,5	180	0,3	48	73	27
45,5	180	0,4	40	77	23
45,5	180	0,9	15	69	31
45,5	200	0,3	97	69	29
53,1	200	0,3	99	2	54

Пример 8.

Аналогичен примеру 1, с тем отличием, что используют катализатор с содержанием
20 меди 45,5 мас.%, и процесс ведут при температуре 200°C, в качестве субстрата используют гликолевую кислоту с концентрацией 19 мас.%. Состав продуктов реакции: 2,1% уксусная кислота, 46,2% этиленгликоль, 6,4% 2-метил-1,3-диоксалан, 45,2% гликолевая кислота.

Как видно из приведенных примеров и таблицы, использование предлагаемого
25 катализатора в процессе каталитического гидрирования карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот позволяет увеличить производительность по целевому продукту за счет повышения активности и селективности катализатора.

30

Формула изобретения

1. Катализатор получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот на основе меди и оксида кремния, отличающийся тем, что катализатор содержит 22,5-53,0 мас.% меди.

2. Способ приготовления катализатора получения дигидроксиалканов каталитическим
35 гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот на основе меди и оксида кремния, отличающийся тем, что его готовят восстановительным терморазложением силиката меди, при этом получают катализатор, содержащий 22,5-53,0 мас.% меди.

3. Способ получения дигидроксиалканов каталитическим гидрированием карбоксильных групп гидроксикарбоновых кислот в присутствии медно-кремниевого катализатора при
40 температуре 180-200°C, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют катализатор по п.1 или катализатор, полученный по способу по п.2.

45

50