



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 451 007** (13) **C1**

(51) МПК
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 67/40 (2006.01)
C07C 67/44 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/885 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011122426/04, 03.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.06.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.06.2011

(45) Опубликовано: 20.05.2012 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 258941 A1, 03.12.1969. JP 2005058819 A, 10.03.2005. GB 313575 A, 15.12.1930.

Адрес для переписки:

129085, Москва, ул. Б. Марьинская, 7, корп.2,
кв.50, В.А. Меньщикову

(72) Автор(ы):

Меньщиков Вадим Алексеевич (RU),
Семенов Иван Павлович (RU),
Ачильдиев Евгений Рудольфович (RU),
Рыбина Марина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной
ответственностью "Технологии ВНИИОС"
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения этилацетата дегидрированием этанола в присутствии медь-цинкового катализатора при повышенной температуре и давлении. Способ характеризуется тем, что катализатор дополнительно содержит окись хрома в количестве 5,0-20,0 мас.% от общего количества катализатора, в процессе

используют этанол с содержанием воды до 15 мас.%. Использование способа позволяет повысить конверсию этанола до 58%, селективность по этилацетату до 95%, а также использовать этанол с концентрацией воды до 15 мас.% Способ не требует введения в процесс дополнительного количества водорода. 1 з.п. ф-лы, 10 пр., 1 табл.

RU 2 4 5 1 0 0 7 C 1

RU 2 4 5 1 0 0 7 C 1



(51) Int. Cl.
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 67/40 (2006.01)
C07C 67/44 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 23/86 (2006.01)
B01J 23/885 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2011122426/04, 03.06.2011**(24) Effective date for property rights:
03.06.2011

Priority:

(22) Date of filing: **03.06.2011**(45) Date of publication: **20.05.2012 Bull. 14**

Mail address:

**129085, Moskva, ul. B. Mar'inskaja, 7, korp.2,
kv.50, V.A. Men'shchikovu**

(72) Inventor(s):

**Men'shchikov Vadim Alekseevich (RU),
Semenov Ivan Pavlovich (RU),
Achil'diev Evgenij Rudol'fovich (RU),
Rybina Marina Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Tekhnologii VNIOS" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING ETHYL ACETATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst further contains chromium oxide in amount of 5.0-20.0 wt % of the total amount of catalyst. Ethanol with water content of up to 15 wt % is used in the process. Use of the

method enables to increase ethanol conversion to 58%, ethyl acetate selectivity to 95%, and use ethanol with water concentration of up to 15 wt %.

EFFECT: method does not require feeding an additional amount of hydrogen into the process.

2 cl, 10 ex, 1 tbl

Изобретение относится к области химической технологии, в частности к способу получения этилацетата дегидрированием этанола.

Известно, что большая часть этилацетата получается этерификацией уксусной кислоты этанолом в присутствии серной кислоты (Чашин А.М., Глухарева М.И. Производство ацетатных растворителей в лесотехнической промышленности. М., Лесная промышленность, 1984 г.).

Недостатком этого способа является высокая коррозионная активность реакционных масс, вследствие чего большая часть аппаратуры должна быть изготовлена из высоколегированной стали. Кроме того, для производства необходимы два основных компонента - этанол и уксусная кислота. Для получения высококачественного этилацетата уксусная кислота должна иметь концентрацию не ниже 99,5 мас. %.

Известен способ получения этилацетата дегидрированием этанола в присутствии медьсодержащего катализатора и водорода при температуре 100-260°C и давлении 3-50 атм. (WO 0020375, 2000; аналоги: EP 0990638, 2000; US 6809217, 2004).

Недостатком данного способа является использование осушенного этанола. Технический этанол обычно производится в виде азеотропа с водой, концентрация которой в спирте составляет не менее 5 мас. %. Осушка этанола обычно производится с помощью третьего компонента (например, бензола), образующего тройной азеотроп со спиртом и водой. Для возврата третьего компонента в процесс его необходимо регенерировать. Таким образом, осушка этанола требует значительных энергетических затрат. Другим недостатком является введение в процесс дополнительного количества водорода.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения этилацетата дегидрированием этанола в присутствии медь-цинкового катализатора при температуре 180-300°C при скорости подачи этанола 250-700 л/л кат. час.

Концентрация воды в этаноле не указана (Ав. св. СССР №362814, 1973 г.).

Недостатком способа является низкая конверсия этанола при получении этилацетата. Например, при использовании этанола с содержанием воды 2-8 мас. % конверсия этанола составляет всего 25-25,7% (смотри сравнительные примеры 1, 2).

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа получения этилацетата дегидрированием этанола, позволяющего повысить конверсию этанола и селективность по этилацетату, а также использовать этанол с концентрацией воды до 15 мас. %.

Поставленная задача решается разработанным способом получения этилацетата дегидрированием этанола в присутствии медь-цинкового катализатора при повышенной температуре и давлении, который отличается тем, что катализатор дополнительно содержит окись хрома в количестве 5-20 мас. % от общего количества катализатора, в процессе используют этанол с содержанием воды до 15 мас. %.

Процесс проводят при температуре 250-290°C и давлении 7-20 атм.

Следует отметить, что способ не требует введения в процесс дополнительного количества водорода. Образующийся в процессе ацетальдегид в значительной степени гидрируется до этанола, который возвращается в процесс. Таким образом, потери этанола связаны главным образом с образованием компонентов легче и тяжелее этилацетата.

Ниже приведены примеры конкретной реализации предлагаемого способа. Условия проведения и результаты процесса представлены в таблице.

Пример 1 (сравнительный)

В реактор загружают медь-цинковый катализатор в виде частиц со средним диаметром 4-6 мм. В него подают этанол с содержанием воды 2 мас.%, с объемной скоростью 0,8 л/час по жидкой фазе. Дегидрирование этанола проводят при температуре 270°C и давлении 10 атм.

В таблице представлены условия проведения и результаты процесса. Конверсия этанола составила 25,7%, селективность по этилацетату составила 79,4%.

Пример 2 (сравнительный)

Процесс проводят аналогично примеру 1, с тем отличием, что содержание воды в этаноле составляет 8 мас.% и объемный расход этанола составляет 0,85 л/час.

Конверсия этанола составила 25,0%, селективность по этилацетату составила 80,5%.

Пример 3 (сравнительный)

Процесс проводят аналогично примеру 1, с тем отличием, что в качестве катализатора используют медь-цинковый катализатор с добавкой 13,7% окиси хрома, и этанол содержит 8 мас.% воды. Температура процесса 270°C, давление составляет 3 атм. Конверсия составила всего 38%, селективность по этилацетату составила 71,5%.

Примеры 4-10

Процесс проводят аналогично примеру 1, с тем отличием, что в качестве катализатора используют медь-цинковый катализатор с добавкой от 5,0 до 20,0% окиси хрома, и этанол содержит от 2 до 15 мас.% воды. Температура процесса 250-290°C, давление составляет от 3 до 20 атм.

Причем в примерах 1, 2 (сравнительных), а также 8, 9 катализатор готовили смешением соответствующих окислов металлов прессованием в таблетки, сушкой при температуре 110-130°C и прокалкой при температуре 400-500°C. В примерах 3 (сравнительный), 4-7 и 9 использовали промышленный катализатор НТК-4, содержащий 13,7 мас.% хрома (ТУ 2171-004-52047005-2002).

Этот катализатор в промышленности используют в процессе низкотемпературной конверсии окиси углерода.

Результаты опытов представлены в таблице.

Из анализа таблицы следует, что конверсия этанола составила до 57%, селективность по этилацетату составила до 95%.

Таблица

Условия проведения и результаты процесса получения этилацетата из этанола

№ примера	Тип катализатора	Содержание окиси хрома от общего количества катализатора, мас.%	Режим работы				Показатели процесса	
			Температура, °C	Давление, атм.	Объемный расход этанола, л/ч	Содержание воды в этаноле, мас.%	Конверсия этанола, %	Селективность по этилацетату, %
1	Cu-Zn	0	270	10	0,8	2,0	25,7	79,4
2	Cu-Zn	0	270	10	0,85	8,0	25,0	80,5
3	Cu-Zn-Cr	13,7	270	3	0,7	8,0	38,0	71,5
4	Cu-Zn-Cr	13,7	270	10	0,8	8,0	49,0	95,0
5	Cu-Zn-Cr	13,7	250	10	0,8	7,8	28,0	93,0
6	Cu-Zn-Cr	13,7	290	10	0,8	7,8	57,0	90,0
7	Cu-Zn-Cr	13,7	270	20	0,8	8,0	58,3	91,3
8	Cu-Zn-Cr	5,0	270	10	0,8	2,0	47,0	95,5
9	Cu-Zn-Cr	20,0	270	10	0,75	15,0	50,5	94,5
10	Cu-Zn-Cr	13,7	270	7	0,8	7,8	46,0	90,5

Формула изобретения

1. Способ получения этилацетата дегидрированием этанола в присутствии медь-цинкового катализатора при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит окись хрома в количестве 5,0-20,0 мас.% от общего количества катализатора, в процессе используют этанол с

содержанием воды до 15 мас. %.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят при температуре 250-290°C и давлении 7-20 атм.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50