



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009103401/04, 03.02.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.02.2009

(45) Опубликовано: 27.09.2010 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 5744645 А, 28.04.1998. US 4376219 А,  
08.03.1983. US 4259533 А, 31.03.1981. Химия:  
Справ. изд. Шретер В. и др. Пер. с нем., 2-е  
изд., стереотип. - М.: Химия, 2000, с.238-240.  
RU 2230055 С1, 10.06.2004.

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 65,  
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, отдел  
защиты интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Лавриненко Алексей Александрович (RU),  
Стьценко Валентин Дмитриевич (RU),  
Винокуров Владимир Арнольдович (RU)

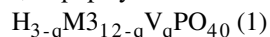
(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования Российский государственный  
университет нефти и газа им. И.М.  
Губкина (RU)

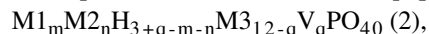
## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИИЗОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения диизопропилового эфира, который может быть использован в нефтехимической промышленности, в частности, для получения октаноповышающих добавок к компаундированным бензинам. Способ заключается в том, что пропиленсодержащее сырье, воду и/или изопропиловый спирт контактируют с катализатором, в качестве которого используют гетерополиокислоты общей формулы



и гетерополиокислоты общей формулы



где M1, M2 представляют собой Cu, Cs, K, Na, Li, Ca, Ba; M3 представляет собой W и/или Mo, при этом  $0 \leq m \leq 2$ ;  $0 \leq n \leq 1,5$ ,  $0 \leq q \leq 2$ , где m, n и q - число соответствующих эквивалентов атомов, при этом контактирование проводят в две стадии, причем на первой стадии пропиленсодержащее сырье и воду контактируют с катализатором общей формулы (1), на второй стадии полученную на первой стадии реакционную смесь контактируют с катализатором общей формулы (2) с проведением контактирования при температуре от 110 до 180°C и общем давлении реакционной смеси от 0,1 до 3 МПа. 2 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C07C 43/04* (2006.01)  
*C07C 41/06* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2009103401/04, 03.02.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**03.02.2009**

(45) Date of publication: **27.09.2010 Bull. 27**

Mail address:

**119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 65, RGU  
nefti i gaza im. I.M. Gubkina, otdel zashchity  
intelektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Lavrinenko Aleksej Aleksandrovich (RU),  
Stytsenko Valentin Dmitrievich (RU),  
Vinokurov Vladimir Arnol'dovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
Rossijskij gosudarstvennyj universitet nefti i  
gaza im. I.M. Gubkina (RU)**

**(54) DIISOPROPYL ETHER SYNTHESIS METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: propylene-containing material, water and/or isopropyl alcohol are brought into contact with a catalyst in form of a heteropoly acid of general formula  $H_{3+q}M_{3-2q}V_qPO_4$  (1) and a heteropoly compound of general formula  $M_1M_2H_{3+q-m}M_{3-2q}V_qPO_4$  (2), where M1, M2 denote Cu, Cs, K, Na, Li, Ca, Ba; M3 denotes W and/or Mo;  $0 \leq m \leq 2$ ;  $0 \leq n \leq 1.5$ ,  $0 \leq q \leq 2$ , where m, n and q denote the number of corresponding atom

equivalents. Contact takes place in two steps, whereby at the first step propylene-containing material and water are brought into contact with a catalyst of general formula (1), at the second step the reaction mixture obtained at the first step is brought into contact with a catalyst of general formula (2) and contact takes place at temperature between 110 and 180°C and reaction mixture pressure between 0.1 and 3 MPa.

EFFECT: high output of end product.

3 cl, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения диизопропилового эфира (ДИПЭ) из пропиленсодержащего сырья и/или пропилового спирта с применением катализаторов и может быть использовано в нефтехимической промышленности, в частности, для получения октаноповышающих добавок к компаундированным бензинам.

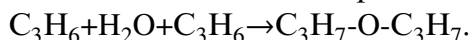
Известен способ получения диизопропилового эфира из изопропанола (ИП) в присутствии катализаторов, в качестве которых используют гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина (Lopez-Salinas E., Hernandez-Cortez J.G., Navarrete J. Formation of diisopropyl ether from 2-propanol using Keggin-type  $H_3PW_{12}O_{40}$  and  $H_4SiW_{12}O_{40}$  heteropolyacids supported on Zirconia. Studies in Surface and Catalysis, 2000, p.2591-2596). В данной работе описан способ получения ДИПЭ из ИП с использованием катализаторов на основе вольфрамфосфорной  $H_3PW_{12}O_{40}$  и вольфрамкремниевой  $H_4SiW_{12}O_{40}$  кислот, нанесенных на оксид циркония  $ZrO_2$ . Конверсия ИП не превышала 4%, а выход ДИПЭ составлял около 3%.

Известно, что Na и Zn соли ГПК также обладают активностью при разложении ИП [Abdel Ghaffar A. Ali, Fawzia F. Abdallah, Fikry M. Ebeid. Effect of cations introduced into 12-molybdophosphoric acid on its catalytic properties in dehydration of 2-propanol. Physical Sciences Section, 1993, vol.36, №12, p.497-501], однако в этом случае основным продуктом реакции является пропилен. Так, при температуре 300°C в присутствии  $NaH_2PMo_{12}O_{40}$  выход ДИПЭ не превышает 5% при конверсии ИП 96%. На нейтральных солях (например,  $Na_3PMo_{12}O_{40}$ ) единственным продуктом превращения ИП является пропилен.

Таким образом, используемые катализаторы получения ДИПЭ из ИП обладают низкой активностью при температуре до 200°C, а при повышенной температуре до 300°C резко снижается селективность процесса и основными продуктами являются пропилен, вода и кокс.

Кроме того, исходным сырьем в описанных работах является лишь изопропанол, что исключает их широкое применение.

Более близким к изобретению является способ получения ДИПЭ из пропиленсодержащего сырья с использованием катализаторов на основе цеолитов и катионообменных смол (патент US 5744645, 1998 г.). В этой работе описан способ получения ДИПЭ из пропилена и воды в присутствии цеолита и катионнообменных смол в качестве катализатора



Химия процесса представлена в виде последовательных реакций. Сначала пропилен гидратируется в ИП. Затем промежуточный ИП взаимодействует с пропиленом или с другой молекулой ИП с образованием ДИПЭ.

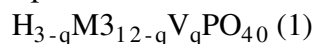
В присутствии катионообменных смол или цеолитного катализатора процесс гидратации пропилена протекает под давлением до 40 МПа, при температуре около 200°C, а реакция этерификации пропилена с изопропанолом протекает под давлением до 110 МПа, при температуре около 260°C.

Недостатки способа заключаются в том, сульфокислоты и катионнообменные смолы являются термически нестабильными соединениями и имеют ограничения по температуре (не выше 150°C). В случае отравления таких смол их нельзя подвергать окислительной регенерации, как ГПК и цеолиты.

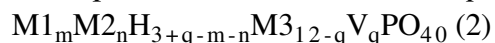
Более того, для катионнообменных смол требуется наличие растворителя. Цеолиты, как было обнаружено нами и опубликовано в литературе, проявляют активность в более жестких условиях ( $T \geq 200^\circ C$ ,  $P \geq 3,0$  МПа).

Задачей изобретения является упрощение технологии процесса, в частности возможности регенерации применяемого в описанном способе катализатора, а также использования последнего в более мягких режимных условиях.

Поставленная задача достигается описываемым способом получения диизопропилового эфира путем контактирования пропиленсодержащего сырья, воды и/или изопропилового спирта с катализатором, в качестве которого используют гетерополикислоты общей формулы



и гетерополисоединения общей формулы



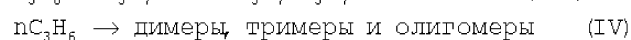
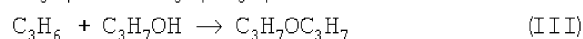
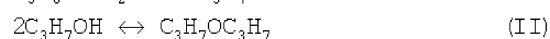
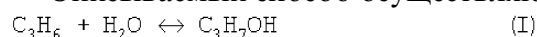
где M1, M2 представляют собой Cu, Cs, K, Na, Li, Ca, Ba; M3 представляет собой W и/или Mo, при этом  $0 \leq m \leq 2$ ;  $0 \leq n \leq 1,5$ ,  $0 \leq q \leq 2$ , где m, n и q - число соответствующих эквивалентов атомов, контактирование проводят в две стадии, причем на первой стадии пропиленсодержащее сырье и воду контактируют с катализатором общей формулы (1), на второй стадии полученную на первой стадии реакционную смесь контактируют с катализатором общей формулы (2) с проведением контактирования при температуре от 110 до 180°C и общем давлении реакционной смеси от 0,1 до 3 МПа.

Предпочтительно контактирование на первой стадии проводят при температуре 130-170°C, общем давлении реакционной смеси 0,7-2,9 МПа, на второй стадии - при давлении 0,101-0,13 МПа, причем мольное отношение пропилен/вода на первой стадии составляет 1-4, содержание воды на второй стадии - 2-10 мол. %.

Целесообразно для повышения выхода целевого эфира из полученной на первой стадии реакционной смеси удалять воду путем отгонки азеотропной смеси, содержащей диизопропиловый эфир, изопропиловый спирт, воду.

В описываемом способе контактированию с катализаторами возможно, в частности, подвергать в смеси с водой пропилен, пропиленсодержащее сырье, например фракции, содержащие пропилен (пропан-пропиленовая фракция), смеси пропиленсодержащего сырья (пропилена) и изопропилового спирта, а также иные смеси, содержащие пропилен. В описываемом способе осуществляют также контактирование с катализаторами изопропилового спирта.

Описываемый способ осуществляют путем проведения следующих стадий:



Взаимодействие пропилена с водой исследовано в интервале температур от 110 до 180°C при абсолютном давлении от 0,11 до 3 МПа; мольное отношение пропилен/вода варьировали от 0,25 до 15. В указанных условиях на всех исследованных катализаторах класса гетерополикислот и солей ГПК (более 10) протекает только реакция (I), то есть единственным значимым продуктом являлся изопропиловый спирт ИП, концентрация ДИПЭ не превышала 0,5%.

Найдено, что выход ИП возрастает с увеличением давления пропилена, при температуре 170°C и абсолютном давлении 0,550 МПа выход ИП достигает 25%. При концентрации свободной воды более 5%, даже в присутствии большого избытка пропилена, синтез ДИПЭ из пропилена и воды подавляется.

Скорость образования ДИПЭ из ИП увеличивается при введении в систему пропилена, причем непропорционально повышению давления. При введении в

систему при 140°C пропилена под давлением 0,4 МПа стационарный выход ДИПЭ увеличился от 4 до 7%, дальнейшее повышение давления пропилена до 0,8 МПа привело к росту выхода ДИПЭ до 9%. В этих условиях добавки воды в реакционную смесь до 5% практически не сказывались на выходе ДИПЭ. При концентрации воды более 6% синтез ДИПЭ из пропилена и ИП заметно подавляется. Реакция (III) конденсация пропилена и ИП протекает на катализаторе типа ГПК, причем вода тормозит конденсацию.

Условия проведения стадий (I)-(III) синтеза ДИПЭ в одном реакторе, в присутствии одного катализатора плохо согласуются. Для стадии (I) необходима достаточно высокая концентрация воды, которая является реагентом, но синтез ДИПЭ из образовавшегося на стадии (I) изопропилового спирта на стадиях конденсации (II) и (III) сильно тормозит водой. Поэтому синтез ДИПЭ предпочтительно осуществляют в системе, которая включает в себя 2 реактора: в первом протекает стадия (I), а во втором реакторе, при необходимости, после удаления воды (предпочтительно до остаточного содержания менее 7,3%) протекают стадии (II) и (III).

Первую стадию каталитических превращений осуществляют на установке гидратации пропилена под давлением.

Установка позволяет исследовать процесс гидратации пропилена под давлением как в проточном режиме в паровой фазе, так и в парожидкостной фазе с фильтрующимся слоем катализатора.

Схема установки превращения пропилена в ИП и ДИПЭ в двух реакторах приведена на чертеже.

Пропилен (1) из баллона поступает в испаритель (2а), где барботирует через слой воды и образует смесь  $C_3H_6/H_2O$  (3). Температуру испарителя и подачу пропилена регулируют таким образом, чтобы смесь  $C_3H_6/H_2O$  имела оптимальный состав для гидратации пропилена. При снижении уровня воды в испарителе (2а) приблизительно на 50% в него периодически добавляют воду (2). Первый реактор (4) гидратации пропилена работает в парожидкостной фазе с фильтрующимся слоем катализатора (5). Образовавшаяся смесь  $C_3H_6-H_2O-ИП$  (6), после конденсации избыточной воды в холодильнике (не показан), поступает во второй реактор (8), содержащий слой катализатора (7), в котором протекает этерификация ИП и образуется ДИПЭ. Смесь  $C_3H_6-ИП-H_2O-ДИПЭ$  охлаждается (при 0°C) в приемнике жидкого продукта (10) и поступает на анализ. Отходящий газ (11), как показал анализ, состоит из пропилена, который можно рециркулировать в первый реактор (4) гидратации пропилена. Для коммутации различных потоков в установке предусмотрены краны (9).

На основании данных о концентрации компонентов в смеси рассчитывали 3 основных параметра, характеризующие свойства катализатора, - степень превращения реагента (x), селективность ( $S_n$ ) по продукту и выход ( $Y_n$ ) целевого продукта:

$$x = (c_p^o - c_p) / c_p^o \quad (1)$$

$$S_n = c_n / (c_p^o - c_p) \quad (2)$$

где  $c_p^o$ ,  $C_p$  концентрация реагента на входе и выходе из реактора и  $C_n$ -концентрация продукта в полученной реакционной смеси, мол.%;

выход продукта определяется по формуле:

$$Y_n = x \cdot S_n \quad (3)$$

Показатели объемной скорости жидкого реагента ( $v_{ж}$ ) и парогазовой смеси ( $v_n$ ) определяются из отношений:

$$v_{\text{ж}} = Q_{\text{ж}} / V_{\text{к}} \quad (4)$$

$$v_{\text{п}} = Q_{\text{п}} / V_{\text{к}} \quad (5)$$

где  $Q_{\text{ж}}$  и  $Q_{\text{п}}$  - скорость подачи жидкости и паров в реактор, л/ч, и  $V_{\text{к}}$  - объем катализатора, л.

Способ согласно изобретению иллюстрируется следующими не ограничивающими его примерами.

В этих примерах были испытаны катализаторы различного состава, соответствующего формулам (1) и (2), в условиях, изложенных обобщенно в формуле изобретения.

#### Пример 1.

Смесь пропилен - инертный газ (азот) подают в испаритель под давлением 2,5 МПа, где она барботирует через слой воды, образуя смесь  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$  с мольным отношением, равным 3:1. Для обеспечения оптимального состава реакционной смеси температура испарителя поддерживается равной  $110^\circ\text{C}$ , а объемная скорость подачи пропилена составляет  $10000 \text{ ч}^{-1}$ . В первом реакторе при температуре  $130^\circ\text{C}$  и давлении 2,5 МПа при контактировании в парожидкостной фазе с фильтрующимся слоем катализатора  $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{PO}_4/\text{SiO}_2$  осуществляется процесс гидратации пропилена. Образовавшаяся смесь  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{O}$ -ИП, после конденсации избыточной воды в холодильнике до концентрации воды 5% в растворе ИП, поступает на контактирование во второй реактор, содержащий слой катализатора  $\text{CuH}_2\text{PVW}_{11}/\text{SiO}_2$ , в котором при температуре  $180^\circ\text{C}$  и давлении 0,12 МПа протекает этерификация ИП и образуется ДИПЭ. Смесь  $\text{C}_3\text{H}_6$ -ИП- $\text{H}_2\text{O}$ -ДИПЭ охлаждается (при  $0^\circ\text{C}$ ) в приемнике жидкого продукта и поступает на анализ. По данным анализа, жидкий продукт содержит 6,4% ИП и 8,1% ДИПЭ. Результаты анализа представлены в таблице.

Из полученной смеси жидких продуктов отгоняют азеотроп состава ДИПЭ (88,0%): ИП (4,7%):вода (7,3%), который может быть использован также в качестве добавки к компаундированным бензинам. Для удаления воды смесь сушат над  $\text{SiO}_2$  и перегоняют, отбирая азеотроп ДИПЭ (83,7%)-ИП (16,3%).

Для выделения чистого ДИПЭ ректификацию продукта осуществляют при пониженном давлении 30-40 кПа, температуре  $35\text{-}40^\circ\text{C}$ . Таким образом, получают ДИПЭ чистотой 98-99% и  $T_{\text{кип}}$ , равной  $70^\circ\text{C}$ .

Методика приготовления катализатора приведена на примере получения цезиево-медной соли фосфор-ванадий-молибденовой кислоты и включает следующую последовательность действий:

#### I. Приготовление раствора А

1. Молибдат аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ , 88.2 г) и метаванадат аммония  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ , 5.2 г) растворяют в 200 мл горячей воды ( $90\text{-}100^\circ\text{C}$ ).

2. К этому раствору добавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%, 5.24 г) при  $80^\circ\text{C}$ .

3. Полученным раствором фосфор-ванадий-молибденовой кислоты при  $25^\circ\text{C}$  пропитывают  $\text{SiO}_2$ . Продолжительность процесса 24 часа.

#### II. Приготовление раствора Б

1.  $\text{CsNO}_3$  (8.12 г),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 г) и конц.  $\text{HNO}_3$  (40 мл) растворяют в 50 мл воды (при комнатной температуре).

2. Раствор Б медленно, при интенсивном перемешивании добавляют к пропитанному раствором А носителю ( $60\text{-}70^\circ\text{C}$ ).

3. Высушивают катализатор на роторном испарителе при  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  и давлении 3-5 кПа.

4. Активируют катализатор прокаливанием в токе воздуха непосредственно в

реакторе при температуре 350°C в течение 1,5 часов.

В описываемом способе используют катализатор, нанесенный на подложку из оксидов различных металлов, предпочтительно на оксид кремния.

В таблице приведены также результаты экспериментов (примеры 2-5), относящихся к синтезу ДИПЭ в присутствии различных катализаторов, проведенных в различных технологических условиях.

Таблица 1.

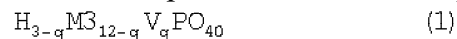
№ примера	Стадия процесса	Катализатор	Температура, °C	Общее давление, МПа	Мольное отношение пропилен/вода	Сумма продуктов, %
					Концентрация воды в ИП, % мол..	
1	I	H <sub>3</sub> W <sub>12</sub> PO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	130	2,5	3	9,5
	II	CuH <sub>2</sub> W <sub>11</sub> VPO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	180	0,12	5	14,5
2	I	H <sub>4</sub> W <sub>12</sub> VPO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	130	2,9	4	6,9
	II	CuCsHPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	160	0,15	2	20
3	I	CsH <sub>3</sub> W <sub>11</sub> VPO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	130	0,7	2	5,0
	II	CsCuHPW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub>	160	0,13	5	18
4	I	CsH <sub>4</sub> PW <sub>10</sub> V <sub>2</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	110	0,8	1	4,7
	II	CsCu <sub>0,5</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	160	0,11	7,3	11
5	I	H <sub>2</sub> CsPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SiO <sub>2</sub>	150	1	3	6,1
	II	H <sub>4</sub> W <sub>11</sub> VPO <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	170	0,101	10	6,3

\*- сумма концентраций ДИПЭ и ИП.

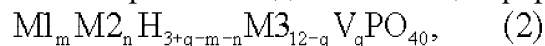
Таким образом, способ согласно изобретению позволяет упростить технологию процесса, а именно снизить давление и температуру процесса, а также возможности неоднократного использования применяемых в описываемом способе катализаторов за счет их регенерации.

#### Формула изобретения

1. Способ получения диизопропилового эфира, отличающийся тем, что пропиленсодержащее сырье, воду и/или изопропиловый спирт контактируют с катализатором, в качестве которого используют гетерополикислоты общей формулы



и гетерополисоединения общей формулы



где M1, M2 представляют собой Cu, Cs, K, Na, Li, Ca, Ba;

M3 представляет собой W и/или Mo, при этом  $0 \leq m \leq 2$ ;  $0 \leq n \leq 1,5$ ,  $0 \leq q \leq 2$ , где m, n и q - число соответствующих эквивалентов атомов, контактирование проводят в две стадии, причем на первой стадии пропиленсодержащее сырье и воду контактируют с катализатором общей формулы (1), на второй стадии, полученную на первой стадии реакцию смесь, контактируют с катализатором общей формулы (2), с проведением контактирования при температуре от 110 до 180°C и общем давлении реакционной смеси от 0,1 до 3 МПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что контактирование на первой стадии

проводят при температуре 130-170°C, общем давлении реакционной смеси 0,7-2,9 МПа, на второй стадии - при давлении 0,101-0,13 МПа, причем мольное отношение пропилен/вода на первой стадии составляет 1-4, содержание воды на второй стадии - 2-10 мол. %.

5 3. Способ по одному из пп.1 и 2, отличающийся тем, что из полученной на первой стадии реакционной смеси удаляют воду путем отгонки азеотропной смеси, содержащей диизопропиловый эфир, изопропиловый спирт, воду.

10

15

20

25

30

35

40

45

50



