

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041861**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.12.09**

(21) Номер заявки  
**202090302**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.07.16**

(51) Int. Cl. **C07D 317/36** (2006.01)  
**C07C 31/20** (2006.01)  
**C07C 1/00** (2006.01)  
**C07C 29/128** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКАНДИОЛА И ДИАЛКИЛКАРБОНАТА**

---

(31) **17181886.7**

(32) **2017.07.18**

(33) **EP**

(43) **2020.05.18**

(86) **PCT/EP2018/069238**

(87) **WO 2019/016126 2019.01.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ  
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Прайзинг Хенри (DE), Ван Дер Стен  
Фредерик Хендрик, Вапорсийан Гаро  
Гарбис (NL), Лозе Вольфганг Дирк,  
Леонхардт Зильке Ева Сабина (DE)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(56) **WO-A1-2004024658  
ES-A1-2355782  
JP-A-H08198817**

(57) Изобретение относится к способу получения алкандиола и диалкилкарбоната, включающий приведение в контакт алкиленкарбоната и алканола в присутствии катализатора, причем катализатором является фосфат алюминия.

**041861**

**B1**

**041861**

**B1**

### Область техники

Изобретение относится к способу получения алкандиола и диалкилкарбоната из алкиленкарбоната и алканола.

### Уровень техники

Такой процесс описан, например, в публикации WO 2004024658, в которой раскрыто использование цинкового катализатора на носителе для алкоголиза алкиленкарбонатов. Например, в WO 2004024658 раскрыто применение различных цинковых катализаторов на носителе в реакции пропиленкарбоната с метанолом (метанолиз пропиленкарбоната), в результате которой образуются монопропиленгликоль (1,2-пропандиол) и диметилкарбонат. Один из используемых катализаторов представляет собой катализатор  $Zn.Cr_2O_3$ .

Потенциальной проблемой, связанной с такими цинковыми катализаторами на носителе, является выщелачивание металлов из катализатора, что приводит к снижению его активности с течением времени. Кроме того, металлический хром может быть нежелательным металлом из экологических соображений. Кроме того, в общем случае, существует потребность в разработке способа получения алкандиола и диалкилкарбоната из алкиленкарбоната и алканола, в котором используется альтернативный катализатор, имеющий улучшенную активность и/или селективность. Цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить такой способ.

### Сущность изобретения

Неожиданно обнаружилось, что вышеуказанная цель может быть достигнута путем использования фосфата алюминия в качестве катализатора.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу получения алкандиола и диалкилкарбоната, который включает приведение в контакт алкиленкарбоната и алканола в присутствии катализатора, причем катализатор представляет собой фосфат алюминия.

### Подробное описание изобретения

В контексте настоящего изобретения, в случае, когда катализатор или композиция содержит два или несколько компонентов, эти компоненты следует выбирать таким образом, чтобы их общее количество, не превышало 100 мас. %.

Хотя катализатор, используемый в способе по настоящему изобретению, или способ получения такого катализатора может быть описан в терминах "включающий", "содержащий" или "включающий в себя" один или несколько различных описанных компонентов или этапов, он может также "состоять по существу из" или "состоять из" указанного одного или нескольких различных описанных компонентов или этапов.

В настоящем описании выражение "по существу отсутствует" означает, что в катализаторе или композиции отсутствует поддающееся определению количество рассматриваемого компонента.

В способе по настоящему изобретению, алкандиол и диалкилкарбонат получают из алкиленкарбоната и алканола в присутствии катализатора, который представляет собой фосфат алюминия. В настоящем описании фосфат алюминия может также упоминаться как "AlPO". В настоящем изобретении может использоваться безводная форма фосфата алюминия или гидратированный фосфат алюминия. Подходящие примеры гидратированного фосфата алюминия представляют собой  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $AlPO_4 \cdot 1,5H_2O$ .

Предпочтительно, в качестве катализатора по настоящему изобретению используется безводная форма фосфата алюминия.

Катализатор, представляющий собой фосфат алюминия, является гетерогенным катализатором. Кроме того, предпочтительно катализатор, представляющий собой фосфат алюминия, по настоящему изобретению является аморфным. Предпочтительно более чем 30-90%, более предпочтительно более 95%, наиболее предпочтительно более 99% катализатора представляет собой аморфное вещество. Предпочтительно менее 10%, более предпочтительно менее 5%, наиболее предпочтительно менее 1% катализатора представляет собой кристаллическое вещество. Наиболее предпочтительно катализатор практически не содержит кристаллических структур.

Катализатор AlPO, используемый по настоящему способу, может иметь молярное (или атомное) соотношение [Al]/[P] от 0,1:1 до 20:1, более подходящим является соотношение от 0,5:1 до 10:1, еще более подходящим от 1:1 до 5:1, наиболее подходящим от 1,5:1 до 3:1. Предпочтительно указанное молярное соотношение [Al]/[P] составляет самое большее 20:1, более предпочтительно самое большее 15:1, более предпочтительно самое большее 10:1, более предпочтительно самое большее 7:1, более предпочтительно самое большее 5:1, более предпочтительно самое большее 4:1, более предпочтительно самое большее 3:1, наиболее предпочтительно самое большее 2,5:1. Предпочтительно указанное молярное соотношение [Al]/[P] составляет по меньшей мере 0,1:1, более предпочтительно по меньшей мере 0,3:1, более предпочтительно по меньшей мере 0,5:1, более предпочтительно по меньшей мере 0,8:1, более предпочтительно по меньшей мере 1:1, более предпочтительно по меньшей мере 1,3:1, наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,5:1.

У катализатора, представляющего собой фосфат алюминия по настоящему изобретению площадь поверхности (ВЕТ) может варьироваться в широких пределах, например от 20 до 400 м<sup>2</sup>/г, подходящим является вариант, когда она составляет от 50 до 300 м<sup>2</sup>/г, наиболее подходящим является вариант, когда

она составляет от 100 до 250 м<sup>2</sup>/г.

Кроме того, катализатор AlPO, используемый по настоящему способу, может быть предоставлен в виде каталитической композиции, имеющей любую форму и любые размеры. Например, катализатор может быть выполнен в форме таблетки, которая может иметь любую форму, например цилиндрическую форму. Кроме того, катализатор может быть выполнен в форме экструдата. Формованная каталитическая композиция, содержащая катализатор AlPO, может дополнительно содержать остаточное количество (например, до 2 мас.%) любой добавки для придания формы (например, графита), используемой при формовании.

В настоящем изобретении можно использовать в качестве катализатора фосфат алюминия природного происхождения или синтезированный фосфат алюминия. Предпочтительно используется синтезированный фосфат алюминия. Для получения катализатора для использования по настоящему способу можно использовать любой известный способ синтеза фосфата алюминия. Например, указанный фосфат алюминия может быть синтезирован в соответствии с любым из способов, описанных в US 5292701, EP 0598464, WO 1998018720, WO 200174485, WO 2007002744 и WO 2009136233, полное содержание которых включено в данный документ посредством ссылки.

Катализатор, используемый по настоящему изобретению, может быть получен способом получения катализаторов, представляющих собой фосфат алюминия, включающим:

(a) смешивание соли алюминия с фосфорной кислотой в молярном отношении [Al]/[P] от 0,1:1 до 20:1;

(b) смешивание основания со смесью, полученной на этапе (a), в результате чего образуется осадок фосфата алюминия;

(c) необязательно, нагревание смеси, содержащей осадок; и

(d) извлечение осадка.

На вышеупомянутом этапе (a), соль алюминия может представлять собой любую соль, например, нитрат алюминия. Может использоваться гидрат указанной соли, например, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O или Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Предпочтительно используется водный раствор указанной соли. Кроме того, предпочтительно, используется водный раствор фосфорной кислоты. Указанный водный раствор соли алюминия и водный раствор фосфорной кислоты могут быть смешаны на указанном этапе (a).

Молярное соотношение [Al]/[P] в смеси, полученной на указанном этапе (a), составляет от 0,1:1 до 20:1. Такие отношения являются предпочтительными, как описано выше применительно к конечному катализатору AlPO, они также предпочтительны и применительно к данной смеси, полученной на указанном этапе (a). Кроме того, молярная концентрация (моль/л) алюминия (Al<sup>3+</sup>) в смеси, полученной на указанном этапе (a), может составлять от 0,1 до 1,8 моль и предпочтительно она составляет от 0,2 до 1,3 моль, более предпочтительно от 0,2 до 0,9, более предпочтительно от 0,3 до 0,7, наиболее предпочтительно от 0,3 до 0,6. Кроме того, молярная концентрация (моль/л) фосфата (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) в смеси, полученной на указанном этапе (a), может составлять от 0,05 до 1,2 моль/л и предпочтительно от 0,1 до 0,8 моль/л, более предпочтительно от 0,1 до 0,6 моль/л, более предпочтительно от 0,15 до 0,45 моль/л, наиболее предпочтительно от 0,15 до 0,35 моль/л.

На вышеупомянутом этапе (b) смешивание основания со смесью, полученной на этапе (a), вызывает осаждение фосфата алюминия. Можно добавлять основание к смеси, полученной на этапе (a), или можно добавлять к основанию смесь, полученную на этапе (a), или осуществлять и то, и другое. Предпочтительно основание добавляют к смеси, полученной на этапе (a). Предпочтительно используется водный раствор основания. Указанным основанием может быть любое основание, например аммиак. Предпочтительно, количества основания, используемого на этапе (b), достаточно для достижения pH в диапазоне от 4 до 7, подходящим является вариант от 4,5 до 6,5, более подходящим является вариант от 5 до 6.

На вышеупомянутом необязательном этапе (c), смесь, содержащую осадок фосфата алюминия, нагревают предпочтительно от 20 до 100°C, более предпочтительно от 20 до 95°C, наиболее предпочтительно от 70 до 95°C. Выдержку при указанных температурах можно осуществлять в течение от 1 до 10 ч, предпочтительно от 1 до 5 ч, более предпочтительно от 2 до 4 ч. Эта обработка на этапе (c) может упоминаться как "состаривание".

На упомянутом выше этапе (d) извлекают осадок фосфата алюминия. Это можно осуществить, например, фильтрацией смеси, содержащей осадок. Затем фосфат алюминия (осадок) можно промыть водой, а затем высушить, например, при температуре от 50 до 250°C, подходящим является температура от 70 до 150°C. Перед любым последующим этапом кальцинирования и/или формования, осадок фосфата алюминия, извлеченный на стадии (d), может иметь медианный диаметр пор (по объему) в диапазоне от 1 до 100 нанометров (нм), более предпочтительно от 5 до 80 нм, еще более предпочтительно от 10 до 60 нм, еще более предпочтительно от 15 до 45 нм. Указанный диаметр пор может быть определен методом ртутной (Hg) порозиметрии.

Кроме того, извлеченный фосфат алюминия может быть подвергнут термообработке при температуре от 200 до 1000°C, подходяще 400 до 800°C, более подходяще от 500 до 700°C. Указанная термообработка может проводиться в атмосфере инертного газа или на воздухе, предпочтительно на воздухе.

Указанная термообработка может осуществляться в течение от 1 до 10 ч, подходяще от 1 до 5 ч, более подходяще от 2 до 4 ч. Эта термообработка может упоминаться как "кальцинирование".

Кроме того, извлеченный фосфат алюминия может быть сформирован в любую форму, например таблетки, предпочтительно, после предварительного измельчения и/или просеивания. Размер ячейки сита, используемого при просеивании, может быть любым, подходящим от 600 до 1800 мкм, более подходящим от 1000 до 1400 мкм. При таком формовании может использоваться просеянный материал, имеющий размер частиц меньше указанного размера ячейки. В случае, когда производят кальцинирование катализатора, как описано выше, такое кальцинирование может осуществляться до и/или после формования, предпочтительно после формования.

Количество катализатора АРО, используемого по настоящему способу, может варьироваться в широких пределах и должно быть достаточным для катализирования нужной реакции.

Способ по настоящему изобретению включает проведение реакции алкиленкарбоната с алканолом. Указанный алкиленкарбонат может представлять собой  $C_2-C_6$  алкиленкарбонат, более подходяще  $C_2-C_4$  алкиленкарбонат, наиболее подходяще  $C_2-C_3$  алкиленкарбонат. Предпочтительно указанный алкиленкарбонат представляет собой этиленкарбонат или пропиленкарбонат, наиболее предпочтительно этиленкарбонат. Тип алкиленкарбоната определяет тип алкандиольного продукта: например, реакция этиленкарбоната с алканолом приводит к получению моноэтиленгликоля, который представляет собой 1,2-этанジオл (алкандиол). Далее, указанный алканол может представлять собой  $C_1-C_4$  алканол, более подходящий  $C_1-C_3$  алканол, наиболее подходящий  $C_1-C_2$  алканол. Предпочтительно указанный алканол содержит 1 или 2 гидроксигруппы, наиболее предпочтительно, 1 гидроксигруппу. Кроме того, предпочтительно указанный алканол представляет собой метанол, этанол или изопропанол, более предпочтительно метанол или этанол, наиболее предпочтительно, этанол. Тип алканола определяет тип диалкилкарбонатного продукта: например, реакция алкиленкарбоната с этанолом приводит к получению диэтилкарбоната (диалкилкарбонат).

Условия реализации настоящего способа включают температуру от 10 до 200°C и давление от 0,5 до 50 бар абс (от  $5 \times 10^4$  до  $5 \times 10^6$  Н/м<sup>2</sup> или от 0,05 до 5 МПа). Предпочтительно, особенно при параллельной работе, указанное давление находится в диапазоне от 1 до 20 бар (от 0,1 до 2 МПа), более предпочтительно от 1,5 до 20 бар (от 15 до 2 МПа, наиболее предпочтительно от 2 до 15 бар (от 0,2 до 1,5 МПа), а указанная температура находится в диапазоне от 30 до 200°C, более предпочтительно от 40 до 170°C, наиболее предпочтительно от 50 до 150°C.

Кроме того, предпочтительно по настоящему способу используется избыток алканола относительно алкиленкарбоната. Для молярного соотношения алканола к алкиленкарбонату по настоящему способу, подходящим является от 1,01:1 до 25:1, предпочтительно от 2:1 до 20:1, более предпочтительно от 3:1 до 15:1, наиболее предпочтительно от 3:1 до 13:1.

Кроме того, по настоящему способу для среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) подходящей является скорость, когда она находится в диапазоне от 0,1 до 100 кг/кгкат.ч ("кгкат" относится к количеству катализатора), более подходящей от 0,5 до 50 кг/кгкат.ч, более подходящей от 1 до 20 кг/кгкат.ч, еще более подходящей от 1 до 10 кг/кгкат.ч.

Настоящий способ может быть осуществлен в реакционной дистилляционной колонне, как описано в US 5359118. Это обусловит проведение реакции в противотоке. Дистилляционная колонна может содержать тарелки с колпачками, ситовые тарелки или кольца Рашига. Специалисту в данной области техники должно быть понятно, что возможны несколько типов упаковки катализатора и несколько конфигураций тарелок. Подходящие колонны были описаны, например, в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. B4, pp 321 ff, 1992.

В общем случае алкиленкарбонат имеет более высокую температуру кипения, чем алканол. В случае этилен- и пропиленкарбоната температуры кипения в атмосфере выше 240°C. Следовательно, в общем случае, алкиленкарбонат следует подавать в верхней части реакционной дистилляционной колонны, а алканол следует подавать в нижней части такой колонны. Алкиленкарбонат будет стекать вниз, а алканол будет перемещаться вверх.

Предпочтительно настоящий способ осуществляется в параллельном режиме. Подходящим способом действия является проведение реакции в капельном потоке, когда реагенты, находящиеся частично в паровой фазе, а частично в жидкой фазе, стекают каплями по катализатору. Более предпочтительный вариант реализации способа по настоящему изобретению заключается в использовании реактора, в котором присутствуют только жидкости. Подходящей реакционной зоной этого типа является трубчатая реакционная зона, в которой реакция проводится в пробковом потоке. Например, настоящий способ может быть осуществлен в одном реакторе с пробковым потоком или в системе из двух или более последовательных реакторов с пробковым потоком. Это даст возможность реакции приблизиться к равновесию.

Еще одна возможность заключается в реализации способа по настоящему изобретению в проточном реакторе с мешалкой (CSTR). В последнем случае сточные воды из CSTR предпочтительно подвергают последующей реакции в реакторе с пробковым потоком, чтобы реакция могла достичь равновесия.

Способ по настоящему изобретению предпочтительно осуществляют в непрерывном режиме. Кро-

ме того, в настоящем способе непрореагировавший алкиленкарбонат и алканол предпочтительно возвращают в технологический процесс.

Алкандиоловые и диалкилкарбонатные продукты в сточных водах, образовавшихся при осуществлении данного способа, можно извлекать любым известным способом. Например, их можно извлекать способом, описанным в WO 2011039113, раскрытие которого включено в данный документ посредством ссылки.

Настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами.

#### Примеры

Производство катализатора, представляющего собой фосфат алюминия (AlPO).

Катализатор, представляющий собой фосфат алюминия (AlPO), получали следующим образом.

2 моль  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  растворили в 3 л деионизированной воды. При интенсивном перемешивании к раствору нитрата алюминия добавили 1 л раствора, содержащего 1 моль фосфорной кислоты, со скоростью подачи 2,5 л/ч. Осаждение фосфата алюминия инициировали введением водного раствора аммиака (10 мас.%) при интенсивном перемешивании со скоростью его подачи 2,5 л/ч. Введение аммиака прекратили при достижении pH 5,5. Затем всю реакционную смесь нагрели до 90°C. После достижения указанной температуры 90°C, продолжали перемешивание в течение 2-3 ч. После указанного этапа состаривания осадок отфильтровали и полученный на фильтре осадок промыли водой, затем высушили при 130°C.

Площадь поверхности (БЕТ) указанного высушенного материала осадка составила 220 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, медианный диаметр пор (по объему) указанного материала осадка фосфата алюминия составил 28 нанометров (нм), как было определено методом Нг порозиметрии. Кроме того, указанный осадок фосфата алюминия был аморфным и не содержал практически никаких кристаллических структур.

Затем указанный материал осадка измельчили и просеяли с использованием сита с размером ячеек 1200 мкм. Просеянный материал (с размером частиц менее 1200 мкм) смешали с графитом, который представляет собой вспомогательное средство для таблетирования, и сформовали таблетки цилиндрической формы 3×3 мм. Приготовленные таблетки прокаливали при 600°C на воздухе в течение 3 ч.

В конечном катализаторе AlPO молярное/атомное соотношение [Al]/[P] составляло 1,9:1. Площадь поверхности (БЭТ) конечного катализатора составляла 159 м<sup>2</sup>/г.

Использование катализатора, представляющего собой фосфат алюминия (AlPO), в реакции этиленкарбоната с этанолом.

Полученный таким образом катализатор, представляющий собой фосфат алюминия (AlPO), использовали в реакции этиленкарбоната (EC) с этанолом (EtOH), в результате которой образовались моноэтиленгликоль (MEG) и диэтилкарбонат (DEC). Может образоваться один или несколько нежелательных побочных продуктов. Наличие относительно большого количества побочных продуктов свидетельствует об относительно более низкой селективности в отношении целевых продуктов MEG и DEC. Промежуточным продуктом в указанной реакции является 2-гидроксиэтилэтилкарбонат (HEC), из которого может образовываться один или несколько из указанных нежелательных побочных продуктов. Одним из побочных продуктов является 2-этоксизтанол. Другими побочными продуктами являются диэтиленгликоль (DEG), триэтиленгликоль (TEG) и тяжелые димерные карбонаты (образуются в результате димеризации 2 молекул HEC).

В примере 1, 165 г катализатора загрузили в трубчатый реактор из нержавеющей стали (внутренний диаметр = 32,5 мм, длина = 2346 мм). Остальная часть реактора была заполнена инертными стеклянными шариками (3 мм). Реактор нагрели снаружи до 130°C с помощью нагревательных спиралей, а температуру в реакторе измеряли с использованием термокарманов внутри слоя катализатора.

Подачу сырья в реактор осуществляли в режиме восходящего потока из сырьевого сосуда, содержащего этанол и этиленкарбонат (молярное соотношение этанол:EC = 5:1), при скорости подачи 750 г/ч. Часовая объемная скорость жидкости (LHSV) составляла 3,2 л/л кат.ч; среднечасовая скорость подачи сырья (WHSV) составляла 4,6 кг/кг кат.ч; и давление в реакторе составляло 10-12 бар абс. (1-1,2 МПа). Конверсию и селективность по реактору измеряли с помощью ГХ-анализа на входе и выходе реактора.

Выходящий из реактора поток подвергали перегонке следующим образом.

а) Верхний поток состоял из легких компонентов (EtOH и DEC) и нижний поток состоял из тяжелых компонентов.

Указанный верхний поток, содержащий легкие компоненты, подвергали дополнительной дистилляции, в результате которой получали верхний поток, содержащий EtOH, который возвращали в реактор, а нижний поток, содержащий DEC, подвергали дополнительной дистилляции для получения DEC чистоты 99,9+ мас. %.

Указанный нижний поток, содержащий тяжелые компоненты, дополнительно перегнали, в результате образовался верхний поток, содержащий MEG в азеотропной смеси с 15-17 мас. % EC, и нижний поток, содержащий EC и более тяжелые побочные продукты, и этот нижний поток частично рециркулировали в сырьевой сосуд реактора.

Установка, включающая реактор и дистилляционные колонны, работала в непрерывном режиме с замкнутой рециркуляцией. Для сохранения молярного соотношения этанол:EC равным 5:1 в сырьевой

сосуд реактора, который содержал также непрореагировавший/рециркулированный этанол и ЕС, вводили свежий этанол и ЕС.

При работе в установившемся режиме конверсия ЕС в примере 1 составляла 46%. Указанная селективность и конверсия в целевые продукты DEC и MEG, в HEC и побочный продукт 2-этоксизтанол и в другие побочные продукты, включая DEG, TEG и димерные карбонаты, показаны в приведенной ниже таблице.

В примере 1 не наблюдалось выщелачивания катализатора AlPO в выходящий поток реактора. Концентрация алюминия (Al) в выходящем потоке реактора и в кубовых потоках дистилляционных колонн оставалась ниже предела обнаружения Al, составляющего 50 частей на миллиард по массе (ч./млрд.), как определено анализом ICP ("ICP" означает "Индуктивно-связанная плазма").

В примерах 2-6 некоторые параметры, касающиеся реакции ЕС с EtOH в реакторе, варьировали, как показано в приведенной ниже таблице.

Пример	1	2	3	4	5	6
Тип катализатора	AlPO	AlPO	AlPO	AlPO	AlPO	Zn.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Количество катализатора (г)	165	165	302	302	302	1800
Температура (°C)	130	130	130	130	145	130
Скорость подачи (г/ч)	750	600	1000	550	1000	750
LHSV (л/л кат.ч)	3,2	2,6	2,3	1,3	2,3	1,0
WHSV (кг/кгкат.ч)	4,6	3,6	3,3	1,8	3,3	0,4
Конверсия ЕС (%)	46	48	52	60	60	51
Сел. к DEC (мол. %)	57	58	60	66	69	55
Сел. к МЭГ (мол. %)	56	57	58	64	67	52
Сел. к HEC (мол. %)	36	33	32	25	23	36
Сел. к 2-этоксизтанолу (мол. %)	0,09	0,07	0,11	0,13	0,20	0,40
Сел. к другим побочным продуктам (мол. %)	6	6	5	6	6	10

Сел. = селективность.

Катализатор Zn.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемый в примере 6 (катализатор сравнения), является коммерчески доступным в компании BASF (Zn-0312-T1/8-HT). Указанный катализатор содержал 59 мас.% Zn, 15 мас.% Cr и имел площадь поверхности 13 м<sup>2</sup>/г. Использование катализатора Zn.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции пропиленкарбоната с метанолом описано вышеупомянутой публикации международной заявки WO 2004024658.

При сравнении результатов примеров 1-5 (катализатор по изобретению) с результатами примера 6 (катализатор сравнения) выяснилось, что катализатор на основе фосфата алюминия (AlPO), используемый в данном способе, имеет следующие преимущества по сравнению с катализатором сравнения (Zn.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Прежде всего, как показано в приведенной выше таблице, конверсия ЕС в примере 6 (катализатор сравнения) была такой же, как в примере 3 (по изобретению). Однако в примере 6 (катализатор сравнения) селективность по отношению к DEC и MEG была значительно ниже: 55 по сравнению с 60% (DEC) и 52 по сравнению с 58% (MEG). Селективности по отношению к DEC и MEG в примере 6 (катализатор сравнения) были ниже по сравнению со всеми примерами 1-5 (по изобретению).

Кроме того, в примере 6 (катализатор сравнения) селективность в отношении побочного продукта 2-этоксизтанол была значительно выше (0,40 мол.%), чем при использовании катализатора AlPO в примерах 1-5 (по изобретению), в которых она составляла только около 0,07-0,20 мол.%.

Кроме того, в примере 6 (катализатор сравнения) селективность по отношению к другим побочным продуктам, включая DEG, TEG и димерные карбонаты, также была значительно выше (10 мол.%), чем при использовании катализатора AlPO в примерах 1-5 (по изобретению), в которых она составляла только около 5-6 мол.%.

Далее, катализатор AlPO является более активным, чем катализатор сравнения (Zn.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для получения аналогичной конверсии ЕС в примерах 1-5 (по изобретению) требуется значительно меньше катализатора. Это можно увидеть, например, сравнивая LHSV и WHSV в примере 3 с более низкими LHSV и WHSV в примере 6 (катализатор сравнения), при аналогичной конверсии ЕС 51-52%.

В целом, при сравнении всех примеров 1-5 (по изобретению) с примером 6 (катализатор сравнения), обнаруживается преимущество более высокой производительности по целевым продуктам DEC и MEG.

И, наконец, с катализатором Zn.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемым в примере 6 (катализатор сравнения), наблюдалось выщелачивание цинка (Zn), при этом около 20-70 ч./млрд. цинка находилось в потоке, выходящем из реактора. С другой стороны, как уже упоминалось выше, с катализатором AlPO, используемым в при-

мерах 1-5 (по изобретению), никакого выщелачивания алюминия (Al) в поток, выходящий из реактора, вообще не наблюдалось.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения алкандиола и диалкилкарбоната, который включает приведение в контакт алкиленкарбоната и алканола в присутствии катализатора, причем катализатор представляет собой фосфат алюминия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что катализатор, представляющий собой фосфат алюминия, является аморфным.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что более 90%, предпочтительно более 95%, наиболее предпочтительно более 99% катализатора представляет собой аморфное вещество.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что катализатор, представляющий собой фосфат алюминия, имеет молярное соотношение [Al]/[P] в диапазоне от 0,1:1 до 20:1, подходящим является диапазон от 0,5:1 до 10:1, более подходящим является диапазон от 1:1 до 5:1, наиболее подходящим является диапазон от 1,5:1 до 3:1.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что фосфат алюминия представляет собой синтезированный фосфат алюминия.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что катализатор, представляющий собой фосфат алюминия, является катализатором, полученным способом получения катализатора, представляющего собой фосфат алюминия, включающим

смешивание соли алюминия с фосфорной кислотой в молярном соотношении [Al]/[P] в диапазоне от 0,1:1 до 20:1;

смешивание основания со смесью соли алюминия с фосфорной кислотой, в результате чего образуется осадок фосфата алюминия;

необязательно, нагревание смеси, содержащей осадок; и  
извлечение осадка.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что алкиленкарбонат представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> алкиленкарбонат, предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкиленкарбонат, более предпочтительно C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> алкиленкарбонат.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что алкиленкарбонат представляет собой этиленкарбонат или пропиленкарбонат, предпочтительно этиленакарбонат.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что алканол представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканол, более подходящим является вариант C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> алканол, наиболее подходящим является вариант C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> алканол.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что алканол представляет собой метанол, этанол или изопропанол, предпочтительно метанол или этанол, более предпочтительно этанол.

