

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047949**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.10.01

(51) Int. Cl. **C07C 51/09** (2006.01)
C07C 59/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
202392055

(22) Дата подачи заявки
2021.02.03

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА
АЛКОКСИАЦЕТАТА**

(43) **2023.09.28**

(56) CN-A-1180067
CN-A-106554250
JP-A-2003300926

(86) **PCT/CN2021/075027**

(87) **WO 2022/165663 2022.08.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕЗ (CN)**

(72) Изобретатель:
**Ни Юмин, Чжу Вэньлянь, Лю
Чжунминь (CN)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) В изобретении описан способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата. Способ включает: подвергание сырья, включая алкоксиацетат и воду, реакции в присутствии кислотного молекулярно-ситового катализатора с получением гликолевой кислоты, где алкоксиацетат представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений со структурной формулой, представленной в формуле I; и в формуле I каждый из R₁ и R₂ независимо представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из C₁-C₅-алкильных групп. Способ получения гликолевой кислоты в настоящем изобретении можно осуществлять при помощи традиционного реактора с неподвижным слоем при атмосферном давлении, что очень подходит для непрерывного производства.

B1

047949

047949

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата и относится к области получения химических продуктов.

Уровень техники

Гликолевая кислота, также известная как гидроксипропановая кислота, представляет собой простейшую α-гидроксикарбоновую кислоту. Поскольку молекулярная структура гликолевой кислоты включает как гидроксильную, так и карбоксильную группы, гликолевую кислоту можно подвергать самополимеризации с получением полигликолевой кислоты (ПГК). ПГК обладает не только отличной биосовместимостью, но и безопасной биоразлагаемостью. Таким образом, ПГК широко применяют не только для медицинских хирургических нитей, материалов с замедленным высвобождением лекарственных средств и разлагаемых каркасов для поддержки тканей человека, но и для производства обычных пластиковых изделий. Обычные неразлагаемые пластиковые изделия привели к сильному загрязнению окружающей среды, и ожидают, что биоразлагаемые ПГК-пластики решат указанную проблему. Гликолевую кислоту также можно подвергать сополимеризации с мономерами, такими как молочная кислота и гидроксипропионовая кислота, с получением полимерного материала с превосходными характеристиками и широким применением. Кроме того, гликолевая кислота является отличным химическим чистящим средством и косметическим сырьем.

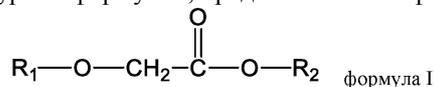
Способы получения гликолевой кислоты в основном включают способ гидролиза хлоруксусной кислоты, способ карбонилирования формальдегида и способ гидрирования/гидролиза оксалата. В способе гидролиза хлоруксусной кислоты процесс подготовки сырья хлоруксусной кислоты вызывает сильное загрязнение, и процесс гидролиза хлоруксусной кислоты приводит к получению большого количества отходов соли, сильному загрязнению и низкому качеству продукта. Поэтому способ гидролиза хлоруксусной кислоты был в основном исключен. Способ карбонилирования формальдегида включает дешевое и легкодоступное сырье, но его необходимо применять в таких условиях, как высокая температура, высокое давление, крепкий раствор кислоты и органический растворитель. Кроме того, в способе карбонилирования формальдегида устройство легко подвергается коррозии, а очистка продукта затруднена, что приводит к высокой стоимости промышленного производства. В способе гидрирования/гидролиза оксалата оксалат частично гидрируют с получением метилгликолята, а затем метилгликолят гидролизуют с получением гликолевой кислоты. Тем не менее, катализатор частичного гидрирования оксалата не является зрелым, имеет низкую эффективность пре/вращения и низкую стабильность; а процесс получения оксалата является громоздким и дорогостоящим. Указанные проблемы серьезно ограничивают развитие способа гидрирования/гидролиза оксалата.

Краткое описание

В соответствии с проблемами, с которыми сталкиваются существующие технологии получения гликолевой кислоты (НОСН₂СООН), в настоящем патенте предложен способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата. Способ согласно настоящей заявке особенно подходит для карбонилирования ДММ, полученного в углекислотной промышленности, с получением метилметоксиацетата и последующего гидролиза с получением гликолевой кислоты.

Предложен способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата, включающий: подвергание сырья, включая алкоксиацетат и воду, реакции в присутствии кислотного молекулярно-ситового катализатора с получением гликолевой кислоты,

где алкоксиацетат представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений со структурной формулой, представленной в формуле I:



где каждый из R₁ и R₂ независимо представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из C₁-C₅-алкильных групп.

В настоящем изобретении описан способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата, в котором сырье алкоксиацетата и воды пропускают через реакционную зону, загруженную кислотным молекулярно-ситовым катализатором, так что сырье подвергается реакции в заданных условиях с образованием гликолевой кислоты. Катализатор гидролиза, применяемый в настоящем изобретении, представляет собой молекулярно-ситовый катализатор с длительным сроком службы и высокой эффективностью гидролиза. Способ получения гликолевой кислоты в настоящем изобретении можно осуществлять при помощи традиционного реактора с неподвижным слоем при атмосферном давлении, что очень подходит для непрерывного производства. Сырье алкоксиацетата в настоящем изобретении можно получать при помощи экологически безопасного и экономичного способа карбонилирования ацетата. Когда сырье в настоящем изобретении представляет собой метилметоксиацетат, конденсацию метанола и формальдегида с получением диметоксиметана (ДММ), карбонилирование ДММ с получением метилметоксиацетата и гидролиз метилметоксиацетата с получением гликолевой кислоты можно применять в комбинации для обеспечения эффективного, экологически безопасного и экономичного превращения метанола (промежуточное химическое соединение в углекислотной промышленности) в гликолевую кисло-

ту.

Предпочтительно R_1 представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила, этила, пропила и бутила; и R_2 представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила, этила, пропила и бутила.

В частности, алкоксиацетат представляет собой любой алкоксиацетат, выбранный из группы, состоящей из метилметоксиацетата, этилметоксиацетата, н-пропилметоксиацетата, н-бутилметоксиацетата и этилэтоксиацетата.

Более предпочтительно алкоксиацетат представляет собой метилметоксиацетат.

В последние годы широкое внимание привлекла реакция карбонилирования ДММ с получением метилметоксиацетата. Указанная реакция основана на молекулярно-ситовом катализаторе, ее можно проводить при низкой температуре реакции, и она имеет высокую атомную эффективность. Сырье ДММ можно получать по очень зрелой промышленной технологии с высокой эффективностью и, следовательно, дешево. В настоящем изобретении гидролиз простых эфирных и сложноэфирных связей в метилметоксиацетате с получением гликолевой кислоты становится экологически безопасным и экономичным путем производства гликолевой кислоты.

Необязательно кислотный молекулярно-ситовый катализатор включает кислотное молекулярное сито.

Необязательно кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита со структурой MFI, кислотного молекулярного сита со структурой FAU, кислотного молекулярного сита со структурой FER, кислотного молекулярного сита со структурой BEA, кислотного молекулярного сита со структурой морденита (MOR) и кислотного молекулярного сита со структурой MWW.

Предпочтительно кислотное молекулярное сито представляет собой любое молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита со структурой MFI и кислотного молекулярного сита со структурой FER.

Необязательно кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита ZSM-5, кислотного молекулярного сита Y, кислотного молекулярного сита ZSM-35, кислотного молекулярного сита β , кислотного молекулярного сита MOR и кислотного молекулярного сита MCM-22.

Предпочтительно кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из молекулярного сита ZSM-5 водородного типа, молекулярного сита Y водородного типа, молекулярного сита ZSM-35 водородного типа, молекулярного сита β водородного типа, молекулярного сита MOR водородного типа и молекулярного сита MCM-22 водородного типа.

Более предпочтительно кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из молекулярного сита ZSM-5 водородного типа и молекулярного сита ZSM-35 водородного типа.

Необязательно отношение атомов Si/Al кислотного молекулярного сита составляет от 3 до 500.

В частности, верхний предел отношения атомов Si/Al кислотного молекулярного сита выбран из группы, состоящей из 10, 20, 50, 100 и 500; и нижний предел отношения атомов Si/Al кислотного молекулярного сита выбран из группы, состоящей из 3, 10, 20, 50 и 100.

Необязательно кислотный молекулярно-ситовый катализатор дополнительно включает формообразователь; и формообразователь представляет собой оксид.

Необязательно оксид представляет собой по меньшей мере один оксид, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия и оксида кремния.

Необязательно содержание формообразователя в кислотном молекулярно-ситовом катализаторе равняется m , и $0 < m < 50$ мас. %.

В частности, верхний предел содержания формообразователя в кислотном молекулярно-ситовом катализаторе выбран из группы, состоящей из 10 мас. %, 20 мас. %, 40 мас. % и 50 мас. %; и нижний предел содержания формообразователя в кислотном молекулярно-ситовом катализаторе выбран из группы, состоящей из 5 мас. %, 10 мас. %, 20 мас. % и 40 мас. %.

Предпочтительно содержание формообразователя в кислотном молекулярно-ситовом катализаторе составляет от 15 мас. % до 25 мас. %.

Необязательно условия реакции являются следующими:

температура реакции составляет от 60°C до 260°C;

давление реакции составляет от 0,1 МПа до 10 МПа;

молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:20 до 20:1, и

среднечасовая объемная скорость подачи (WHSV) алкоксиацетата составляет от 0,1 ч⁻¹ до 3 ч⁻¹.

В частности, верхний предел температуры реакции выбран из группы, состоящей из 100°C, 150°C и 260°C; и нижний предел температуры реакции выбран из группы, состоящей из 60°C, 100°C и 150°C.

Верхний предел давления реакции выбран из группы, состоящей из 0,3 МПа, 0,5 МПа, 1 МПа, 4

МПа и 10 МПа; и нижний предел давления реакции выбран из группы, состоящей из 0,1 МПа, 0,3 МПа, 0,5 МПа, 1 МПа и 4 МПа.

Верхний предел молярного отношения алкоксиацетата к воде выбран из группы, состоящей из 1:10, 1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 10:1 и 20:1; и нижний предел молярного отношения алкоксиацетата к воде выбран из группы, состоящей из 1:20, 1:10, 1:8, 1:4, 1:2, 1:1 и 10:1.

Верхний предел WHSV алкоксиацетата выбран из группы, состоящей из 0,3 ч⁻¹, 1,0 ч⁻¹ и 3,0 ч⁻¹; и нижний предел WHSV алкоксиацетата выбран из группы, состоящей из 0,1 ч⁻¹, 0,3 ч⁻¹ и 1,0 ч⁻¹.

Предпочтительно условия реакции являются следующими:

температура реакции составляет от 130°C до 260°C;

давление реакции составляет от 0,1 МПа до 0,3 МПа;

молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:2 до 1:8; и

WHSV алкоксиацетата составляет от 0,3 ч⁻¹ до 1 ч⁻¹.

Необязательно реакцию проводят в по меньшей мере одном реакторе с неподвижным слоем; и при проведении реакции во множестве реакторов с неподвижным слоем множество реакторов с неподвижным слоем соединены последовательно и/или параллельно.

Необязательно реакцию проводят в неактивной атмосфере; и неактивная атмосфера включает любую атмосферу, выбранную из группы, состоящей из азота и инертного газа.

В частности, инертный газ может представлять собой аргон.

В настоящем изобретении термин "алкильная группа" относится к группе, полученной после удаления любого атома водорода из алканового соединения, где алкановое соединение включает циклоалкан, линейный алкан и разветвленный алкан; и нижний индекс "C₁-C₅" указывает количество атомов углерода в группе.

Возможные полезные эффекты настоящего изобретения.

1) Катализатор гидролиза, применяемый в настоящем изобретении, представляет собой молекулярно-ситовый катализатор с длительным сроком службы и высокой эффективностью гидролиза. Способ получения гликолевой кислоты в настоящем изобретении можно осуществлять при помощи традиционного реактора с неподвижным слоем при атмосферном давлении, что очень подходит для непрерывного производства. Сырье алкоксиацетата в настоящем изобретении можно получать при помощи экологически безопасного и экономичного способа карбонилирования ацетата.

2) Когда сырье в настоящем изобретении представляет собой метилметоксиацетат, конденсацию метанола и формальдегида с получением ДММ, карбонилирование ДММ с получением метилметоксиацетата и гидролиз метилметоксиацетата с получением гликолевой кислоты можно применять в комбинации для обеспечения эффективного, экологически безопасного и экономичного превращения метанола (промежуточное химическое соединение в углехимической промышленности) в гликолевую кислоту.

Подробное описание вариантов реализации

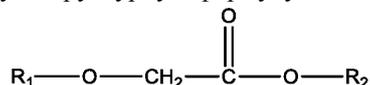
Настоящее изобретение подробно описано ниже со ссылкой на варианты реализации, но настоящая заявка не ограничивается указанными вариантами реализации.

Если не указано иное, сырье в вариантах реализации согласно настоящей заявке приобретено из коммерческих источников.

Возможные варианты реализации описаны ниже.

В частности, в настоящем изобретении предложен способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата, в котором сырье алкоксиацетата и воды пропускают через реакционную зону, загруженную кислотным молекулярно-ситовым катализатором, так что сырье подвергается реакции в заданных условиях с образованием гликолевой кислоты.

Алкоксиацетат имеет следующую структурную формулу:



где R₁ представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила (CH₃), этила (C₂H₅), пропила (C₃H₇) и бутила (C₄H₉); R₂ представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила (CH₃), этила (C₂H₅), пропила (C₃H₇) и бутила (C₄H₉); и R₁ и R₂ могут являться одинаковыми или могут различаться.

Кислотное молекулярное сито представляет собой молекулярное сито с кислотностью.

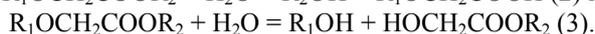
Реакционная зона включает один реактор с неподвижным слоем или множество реакторов с неподвижным слоем, соединенных последовательно и/или параллельно.

Условия реакции являются следующими: температура реакции составляет от 60°C до 260°C; молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:20 до 20:1; давление реакции составляет от 0,1 МПа до 10 МПа, и WHSV алкоксиацетата составляет от 0,1 ч⁻¹ до 3 ч⁻¹.

Уравнение реакции гидролиза алкоксиацетата является следующим:



Также существуют две следующие реакции частичного гидролиза алкоксиацетата:



Продукты двух реакций частичного гидролиза можно подвергать дальнейшему гидролизу при том же катализаторе и тех же условиях реакции с получением гликолевой кислоты:



Кроме того, спирты R_1OH и R_2OH , получаемые в результате гидролиза, также можно частично дегидратировать с получением соответствующих простых эфиров.

Кислотное молекулярное сито представляет собой одно молекулярное сито или смесь двух или более молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита со структурой MFI, кислотного молекулярного сита со структурой FAU, кислотного молекулярного сита со структурой FER, кислотного молекулярного сита со структурой BEA, кислотного молекулярного сита со структурой MOR и кислотного молекулярного сита со структурой MWW.

Кислотное молекулярное сито представляет собой одно молекулярное сито или смесь двух или более молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита ZSM-5, кислотного молекулярного сита Y, кислотного молекулярного сита ZSM-35, кислотного молекулярного сита β , кислотного молекулярного сита MOR и кислотного молекулярного сита MCM-22.

Кислотное молекулярное сито представляет собой одно молекулярное сито или смесь двух или более молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита ZSM-5 водородного типа, молекулярного сита Y водородного типа, молекулярного сита ZSM-35 водородного типа, молекулярного сита β водородного типа, молекулярного сита MOR водородного типа и молекулярного сита MCM-22 водородного типа.

Отношение атомов Si/Al кислотного молекулярного сита составляет от 3 до 500.

В дополнение к кислотному молекулярному ситу кислотный молекулярно-ситовый катализатор дополнительно содержит агент, образующий катализатор; и агент, образующий катализатор, выбран из группы, состоящей из оксида алюминия и оксида кремния, и имеет массовое процентное содержание от 0% до 50%.

Кислотный молекулярно-ситовый катализатор получают путем смешивания агента, образующего катализатор, и кислотного молекулярного сита и формования полученной смеси в форме полоски.

В алкоксиацетате оба из R_1 и R_2 представляют собой метил, т.е. алкоксиацетат представляет собой метилметоксиацетат ($CH_3OCH_2COOCH_3$).

Метилметоксиацетат получают путем карбонилирования ДММ.

Когда алкоксиацетат представляет собой метилметоксиацетат, в соответствии с принципами реакций (1)-(5) продукты гидролиза включают гликолевую кислоту, метоксиуксусную кислоту (CH_3OCH_2COOH), метилгликолят ($HOCH_2COOCH_3$), метанол и диметиловый эфир (ДМЭ). Метоксиуксусную кислоту и метилгликолят можно дополнительно гидролизовать с получением гликолевой кислоты, а метанол и ДМЭ можно возвращать в реактор синтеза ДММ для синтеза ДММ.

Когда алкоксиацетат представляет собой метилметоксиацетат, в соответствии с принципами реакций (1)-(5) селективность продукта гидролиза гликолевой кислоты может достигать 50% на основе теоретического расчета числа атомов углерода.

Предпочтительно условия реакции являются следующими: температура реакции составляет от 130°C до 200°C; молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:8 до 1:2; давление реакции составляет от 0,1 МПа до 0,3 МПа; и WHSV алкоксиацетата составляет от 0,3 ч⁻¹ до 1 ч⁻¹.

Когда сырье пропускают через реакционную зону, загруженную кислотным молекулярно-ситовым катализатором, вводят инертный газ-носитель, выбранный из группы, состоящей из азота и аргона.

Способы анализа и расчет степени превращения и селективности в вариантах реализации являются следующими:

Для анализа продуктов, отличных от гликолевой кислоты и непрореагировавшего сырья, применяют газовый хроматограф Agilent7890B, в котором ПИД детектор подключен к капиллярной колонке DB-FFAP, и ТПД детектор подключен к набивной колонке Porapak Q. Для анализа гликолевой кислоты применяют жидкостной хроматограф, в котором разделительная колонка представляет собой C₁₈ колонку, а детектор представляет собой ультрафиолетовый (УФ) детектор.

В одном варианте реализации настоящего изобретения как степень превращения, так и селективность рассчитывают на основе числа молей углерода:

$$\text{степень превращения алкоксиацетата} = \left[\frac{\text{число молей углерода в подаваемом алкоксиацетате} - \text{число молей углерода в выгружаемом алкоксиацетате}}{\text{число молей углерода в подаваемом алкоксиацетате}} \right] \times 100\%; \text{ и}$$

$$\text{селективность по продукту} = \frac{\text{число молей углерода в выгружаемом продукте}}{\text{общее число молей углерода во всех выгружаемых углеродсодержащих продуктах}} \times 100\%.$$

Настоящее изобретение подробно описано ниже со ссылкой на примеры, но настоящая заявка не ограничивается указанными примерами.

Испытание производительности катализатора.

Пример 1.

Кислотное молекулярное сито H-ZSM-5 с отношением Si/Al, равняющимся 20, произведенное Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd., выбирали, измельчали и просеивали с получением частиц размером от 0,4 мм до 0,8 мм; брали 2 г частиц, засыпали в реакционную трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм и активировали при помощи 50 мл/мин азота при 500°C в течение 4 ч; реакцию проводили в течение 24 ч при следующих условиях: температура реакции (Т) составляла 150°C, давление реакции (Р) составляло 0,1 МПа; молярное отношение метилметоксиацетата к воде составляло 1:4; и WHSV метилметоксиацетата составляла 1,0 ч⁻¹; и после завершения реакции продукты анализировали путем газовой хроматографии и жидкостной хроматографии. Результаты реакции в расчете на число молей углерода представлены в табл. 1.

Примеры 2-9.

Катализатор, условия реакции и результаты реакции представлены в табл. 1. Остальные операции являлись такими же, как в примере 1.

Таблица 1
Результаты каталитической реакции в примерах 1-9

П р и м е р	Кислотный молекулярно-ситовый катализатор	Производитель	Отношение Si/Al	Условия реакции	Степень превращения метилметоксиацетата (%)	Селективность по гликолевой кислоте (%)	Селективность по метилгликолю (%)	Селективность по метоксиуксусной кислоте (%)	Селективность по метанолу и ДМЭ (%)
1	H-ZSM-5	Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co.,	20	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	81,2	36,4	7,3	8,1	48,2

		Ltd.							
2	H-Y	Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd.	3	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	60,3	30,4	14,4	10,0	45,2
3	H-ZSM-35	Завод катализаторов Нанкайского университета (Catalyst Plant of Nankai University)	50	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	78,9	37,0	7,5	7,0	48,5
4	H-β	Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd.	500	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	40,3	26,2	10,7	20,0	43,1
5	H-Морденит	Yanchang Zhongke (Dalian) Energy Technology Co., Ltd.	10	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	50,7	29,0	14,0	12,5	44,5
6	H-MCM-22	Yanchang Zhongke (Dalian) Energy Technology Co., Ltd.	100	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:4	37,9	34,2	7,7	11,0	47,1
7	H-ZSM-5	Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd.	20	T = 260°C; P = 10 МПа; WHSV = 3,0 ч ⁻¹ ; и метилметоксиацетат : вода = 1:20	88,6	32,4	14,3	7,1	46,2
8	H-ZSM-5	Zhongke Catalysis New	20	T = 60°C, P = 0,3 МПа; WHSV = 0,1 ч ⁻¹ ; и	2,0	11,0	28,5	30,0	30,5

		Technology (Dalian) Co., Ltd.		метилметоксиацетат : вода = 20:1					
9	H-ZSM-5	Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd.	20	T = 150°C; P = 0,1 МПа; WHSV = 1,0 ч ⁻¹ ; метилметоксиацетат : вода = 1:4; и азот = 50 мл/мин	77,6	36,0	8,9	7,1	48,0

Из табл. 1 видно, что молекулярно-ситовый катализатор водородного типа приводит к высокой степени превращения метилметоксиацетата и высокой селективности по гликолевой кислоте при гидролизе метилметоксиацетата с получением гликолевой кислоты, что указывает на превосходные каталитические характеристики.

Примеры 10-13.

Вместо метилметоксиацетата из примера 1 применяли другой алкоксиацетат, а остальные условия и операции оставались без изменений. Результаты реакции представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты каталитической реакции в примерах 1 и 10-13

Пример	Алкоксиацетат	Степень превращения алкоксиацетата (%)	Селективность по гликолевой кислоте (%)
1	Метилметоксиацетат $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$	81,2	36,4
10	Этилметоксиацетат $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	80,5	28,1
11	<i>n</i> -Пропилметоксиацетат $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOC}_3\text{H}_7$	83,9	25,1
12	<i>n</i> -Бутилметоксиацетат $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	78,8	25,3
13	Этилэтоксиацетат $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	79,1	31,1

Из табл. 2 видно, что молекулярно-ситовый катализатор водородного типа может гидролизовывать различные типы алкоксиацетатов с получением гликолевой кислоты. Примеры 14-15 Кислотное молекулярное сито H-ZSM-5 с отношением Si/Al, равняющимся 20, из примера 1 формовали с оксидом алюминия или оксидом кремния в форме полоски, и после формования содержание оксида алюминия или оксида кремния в формованном катализаторе составляло 20 мас.%. Остальные условия и операции оставались без изменений. Результаты реакции представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты каталитической реакции в примерах 1, 14 и 15

Пример	Формообразователь	Степень превращения метилметоксиацетата (%)	Селективность по гликолевой кислоте (%)
1	Нет	81,2	36,4
14	Оксид алюминия	77,5	35,3
15	Оксид кремния	76,8	35,0

Из табл. 3 видно, что каталитическая активность кислотного молекулярно-ситового катализатора оставалась практически неизменной после формования с оксидом алюминия или оксидом кремния.

Пример 16.

Кислотное молекулярное сито H-ZSM-5 с отношением Si/Al, равняющимся 20, произведенное Zhongke Catalysis New Technology (Dalian) Co., Ltd., выбирали, измельчали и просеивали с получением частиц размером от 0,4 мм до 0,8 мм; брали 2 г частиц, засыпали в реакционную трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 8 мм и активировали при помощи 50 мл/мин азота при 500°C в течение 4 ч; реакцию проводили при следующих условиях: температура реакции (T) составляла 150°C, давление

реакции (P) составляло 0,1 МПа; молярное отношение метилметоксиацетата к воде составляло 1:4; и WHSV метилметоксиацетата составляла 1,0 ч⁻¹; продукты в разные моменты времени анализировали путем газовой хроматографии и жидкостной хроматографии. Результаты реакции в расчете на число молей углерода представлены в табл. 4.

Таблица 4
Результаты каталитической реакции в примере 16

Время реакции (ч)	Степень превращения метилметоксиацетата (%)	Селективность по гликолевой кислоте (%)
24	81,2	36,4
100	81,1	36,3
500	81,0	36,5
1000	80,6	36,1
2000	79,9	35,7
4000	76,6	35,2
8000	73,2	34,8

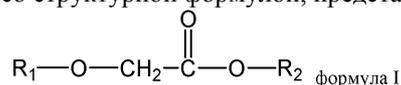
Из табл. 4 видно, что кислотный молекулярно-ситовый катализатор демонстрирует превосходную стабильность при гидролизе метилметоксиацетата с получением гликолевой кислоты и может удовлетворять требованиям промышленного применения.

Приведенные выше примеры представляют собой лишь несколько примеров настоящего изобретения и никоим образом не ограничивают настоящий патент. Хотя настоящее изобретение описано, как указано выше, при помощи предпочтительных примеров, изобретение не ограничивается ими. Некоторые изменения или модификации, осуществляемые любым техническим персоналом, знакомым с профессией, с применением технического содержания, описанного выше, без отклонения от объема технических решений настоящего изобретения, эквивалентны эквивалентным случаям реализации и подпадают под объем технических решений.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гликолевой кислоты путем гидролиза алкоксиацетата, включающий: подвергание сырья, включая алкоксиацетат и воду, реакции в присутствии кислотного молекулярно-ситового катализатора с получением гликолевой кислоты,

где указанный алкоксиацетат представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений со структурной формулой, представленной в формуле I:



где каждый из R₁ и R₂ независимо представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из C₁-C₅-алкильных групп;

где реакцию проводят при 0,1-0,3 МПа и температуре от 130°C до 200°C;

где указанный кислотный молекулярно-ситовый катализатор включает кислотное молекулярное сито с верхним пределом отношения атомов Si/Al, равным 50.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что

R₁ представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила, этила, пропила и бутила; и

R₂ представляет собой любой заместитель, выбранный из группы, состоящей из метила, этила, пропила и бутила.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита со структурой MFI, кислотного молекулярного сита со структурой FAU, кислотного молекулярного сита со структурой FER, кислотного молекулярного сита со структурой BEA, кислотного молекулярного сита со структурой морденита (MOR) и кислотного молекулярного сита со структурой MWW.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что указанное кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из кислотного молекулярного сита ZSM-5, кислотного молекулярного сита Y, кислотного молекулярного сита ZSM-35, кислотного молекулярного сита β, кислотного молекулярного сита MOR и кислотного молекулярного сита MCM-22.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанное кислотное молекулярное сито представляет собой по меньшей мере одно молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из молекулярного сита

ZSM-5 водородного типа, молекулярного сита γ водородного типа, молекулярного сита ZSM-35 водородного типа, молекулярного сита β водородного типа, молекулярного сита MOR водородного типа и молекулярного сита MCM-22 водородного типа.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что отношение атомов Si/Al указанного кислотного молекулярного сита составляет от 20 до 50.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный кислотный молекулярно-ситовый катализатор дополнительно содержит формообразователь, представляющий собой оксид, выбранный из оксида алюминия и оксида кремния; и содержание указанного формообразователя в кислотном молекулярно-ситовом катализаторе равняется m , и $0 < m \leq 50$ мас. %.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что условия реакции являются следующими: молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:20 до 20:1, и среднечасовая объемная скорость подачи (WHSV) алкоксиацетата составляет от $0,1 \text{ ч}^{-1}$ до 3 ч^{-1} .

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что указанные условия реакции являются следующими:

молярное отношение алкоксиацетата к воде составляет от 1:2 до 1:8; и

WHSV алкоксиацетата составляет от $0,3 \text{ ч}^{-1}$ до 1 ч^{-1} .

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную реакцию проводят в по меньшей мере одном реакторе с неподвижным слоем.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что реакцию проводят во множестве реакторов с неподвижным слоем, которые соединены последовательно и/или параллельно.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанную реакцию проводят в неактивной атмосфере, выбранной из азота и инертного газа.

