



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009149460/04, 02.05.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.05.2007 US 11/755,464

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2011 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 27.11.2012 Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6316571 B1, 13.11.2001. US 6156942 A,
05.12.2000. US 2006/0183927 A1, 17.08.2006. RU
2001901 C1, 30.10.1993. RU 2002726 C1,
15.11.1993.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 30.12.2009(86) Заявка РСТ:
US 2008/005725 (02.05.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/150338 (11.12.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е. Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

**КРУДЖ Уильям (US),
ВИЛЛЕМ ВАН ХАЛ Йаап (US),
ЧЖАН Сянькуань (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**СД
ЛИЦЕНЦФЕРВЕРТУНГСГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МБХ УНД КО.КГ (DE)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛЕНГЛИКОЛЯ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения алкиленгликоля, который используется в композициях антифризов, в качестве растворителя и в качестве материала основы при получении полиалкилентерефталатов. Способ включает проведение реакции между водой и алкиленоксидом, по меньшей мере, в одном реакторе в условиях получения алкиленгликоля, где упомянутый, по меньшей мере, один реактор включает катализатор на основе анионообменной смолы, и упомянутый

реактор функционирует в направлении с восходящим потоком, когда скорость движения снизу вверх является достаточной для расширения или псевдооживления слоя катализатора, при введении в реакционную смесь диоксида углерода в количестве, равном или меньшем 0,1 мас.%, и добавки, регулирующей рН, для получения значения рН от примерно 5,0 до примерно 9,0. Также предложен способ получения моноэтиленгликоля. Предлагаемое изобретение позволяет осуществлять предлагаемые способы при более длительном

RU 2 4 6 7 9 9 6 C 2

RU 2 4 6 7 9 9 6 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 31/20 (2006.01)
C07C 29/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009149460/04, 02.05.2008**

(24) Effective date for property rights:
02.05.2008

Priority:

(30) Convention priority:
30.05.2007 US 11/755,464

(43) Application published: **10.07.2011 Bull. 19**

(45) Date of publication: **27.11.2012 Bull. 33**

(85) Commencement of national phase: **30.12.2009**

(86) PCT application:
US 2008/005725 (02.05.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/150338 (11.12.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E. Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):

**KRUDZh Uill'jam (US),
VILLEM VAN KhAL Jaap (US),
ChZhAN Sjan'kuan' (US)**

(73) Proprietor(s):

**SD LITsENTsFERVERTUNGSGEZELL'ShAFT
MBKh UND KO.KG (DE)**

(54) METHOD OF PRODUCING ALKYLENE GLYCOL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing alkylene glycol which is used in antifreeze compositions, as a solvent and as base material for producing polyalkylene terephthalates. The method involves a reaction between water and alkylene oxide in at least one reactor in alkylene glycol synthesis conditions, where said at least one reactor includes an anion-exchange resin-based catalyst and said reactor operates in a direction with an ascending stream when the speed of moving

from bottom-up is sufficient for expanding or fluidising the catalyst layer, with addition of carbon dioxide into the reaction mixture in an amount equal to or less than 0.1 wt % and a pH regulating additive to obtain pH ranging from about 5.0 to about 9.0. A method of producing monoethylene glycol is also provided.

EFFECT: present invention enables to realise the disclosed methods with a longer service life of the catalyst.

20 cl, 1 ex, 2 tbl, 3 dwg

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения алкиленгликоля из алкиленоксида. Говоря более конкретно, настоящее изобретение предлагает способ получения моноэтиленгликоля из этиленоксида при использовании катализатора на основе ионообменной смолы.

Уровень техники

Алкиленгликоли, такие как моноалкиленгликоли, постоянно вызывают интерес с коммерческой точки зрения, и потребность в них возрастает. Например, моноалкиленгликоли используют в композициях антифризов, в качестве растворителей и в роли материалов основы при получении полиалкилентерефталатов, например, для волокон и бутылок.

Алкиленгликоли обычно получают из их соответствующего алкиленоксида при использовании способа жидкофазного гидролиза. При коммерческом производстве реакцию гидролиза проводят в отсутствие катализатора при добавлении большого избытка воды, например от 15 до 30 моль воды на один моль алкиленоксида. Реакция гидролиза предшествующего уровня техники представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, в которой происходит раскрытие цикла алкиленоксида, и вода используется в качестве нуклеофила.

Поскольку первоначально образующийся моноалкиленгликоль также выполняет функцию нуклеофила, обычно получают смесь моноалкиленгликоля, диалкиленгликоля и высших алкиленгликолей. Для того чтобы увеличить селективность по моноалкиленгликолю, необходимо подавить вторичную реакцию между первичным продуктом и алкиленоксидом, которая конкурирует с гидролизом алкиленоксида.

Одной эффективной методикой подавления вторичной реакции является увеличение количества воды, присутствующей в реакционной смеси. Хотя данная методика предшествующего уровня техники и улучшает селективность по получению моноалкиленгликоля, она создает проблему, заключающуюся в необходимости удалять большие количества воды. Удаление таких дополнительных количеств воды увеличивает издержки производства, поскольку такой процесс удаления требует больших затрат энергии и делает необходимыми крупномасштабные установки испарения/перегонки.

Несколько публикаций предшествующего уровня техники продемонстрировали возможность достижения повышенной селективности по моноалкиленгликолям в случае проведения реакций при использовании гетерогенных каталитических способов, таких как, например, с использованием катализаторов на основе ионообменной смолы, как это описывается в документах EP-A-156,449 (металлатсодержащие анионообменные смолы); JP-A-57-139026 (анионообменная смола в галогеновой форме); российских патентах №№ 2002726 и 2001901 (анионообменная смола в бикарбонатной форме); документах WO/20559A (анионообменная смола) и WO 97/33850 (анионообменная смола).

В литературе также описываются различные компоновки реакторов, которые можно использовать в таких каталитических способах. Например, в патенте США № 6160187 описывается несколько компоновок адиабатического реактора в комбинации с теплообменниками. В соответствии с патентом '187 в сопоставлении с операцией с восходящим потоком предпочтительной является операция с нисходящим потоком, поскольку, как сообщается, в сопоставлении со способом с восходящим потоком операциям с нисходящим потоком свойственны конкретные преимущества.

Несмотря на весь прогресс, достигнутый при каталитическом гидролизе алкиленоксидов, все еще сохраняется потребность в создании нового и улучшенного способа получения моноалкиленгликоля из соответствующих алкиленоксидов.

Краткое изложение изобретения

5 С учетом вышеизложенного настоящее изобретение предлагает улучшенный каталитический способ получения алкиленгликоля из соответствующего алкиленоксида при использовании катализатора на основе ионообменной смолы и реактора, в котором используют способ с восходящим потоком. В некоторых
10 вариантах реализации настоящего изобретения способ с восходящим потоком может быть использован для содействия замещению всего слоя катализатора или его части.

В возможности удаления части периодически используемого катализатора и замещения ее в ходе проведения операции свежим или регенерированным катализатором заключается преимущество. Устраняется необходимость остановки
15 реактора для замены катализатора, так что это в особенности выгодно в случае относительно короткоживущего катализатора. Остановка реактора будет приводить к потерям производительности, если только не будут приняты определенные меры, например, в виде добавления запасного реактора за дополнительные расходы. В
20 частности, известно то, что катализаторы на основе ионообменных смол набухают в условиях гидролиза этиленоксида, и возможность удаления гранул набухших смол дополнительно содействует ограничению той степени, в которой с течением времени увеличивается объем слоя в ходе работы.

В настоящем изобретении удалению и замене катализатора может содействовать
25 операция с восходящим потоком, когда скорость движения снизу вверх является достаточной для расширения или псевдооживления слоя катализатора; согласно изобретению указанная скорость составляет по меньшей мере 3,6 см/мин. Неполная или полная сегрегация частиц катализатора по размерам в расширенном слое также
30 может оказаться выгодной при содействии селективному удалению в наибольшей степени набухших частиц.

В общих чертах настоящее изобретение предлагает способ каталитического гидролиза для превращения алкиленоксида, предпочтительно этиленоксида, в его соответствующий алкиленгликоль, предпочтительно моноэтиленгликоль. Способ
35 изобретения включает:

проведение реакции между водой и алкиленоксидом, по меньшей мере, в одном реакторе в условиях получения алкиленгликоля, где упомянутый, по меньшей мере, один реактор включает катализатор на основе ионообменной смолы, и упомянутый
40 реактор функционирует в направлении с восходящим потоком.

Под направлением «с восходящим потоком» подразумевается то, что реагенты, то есть вода и алкиленоксид, а также частицы катализатора, которые получают во время использования катализатора, перемещаются в направлении от дна реактора снизу
45 вверх. Согласно наблюдениям в результате использования операции с восходящим потоком использующийся катализатор будет характеризоваться более продолжительным сроком службы, например, наблюдали улучшенный срок службы, больший вплоть до 2 раз, чем тот, который наблюдают для операции с нисходящим потоком. В операции с нисходящим потоком падение давления, обусловленное
50 течением жидкости, имеет тенденцию к уплотнению слоя катализатора и предотвращению перемещения частиц катализатора. В операции с восходящим потоком падение давления исполняет роль противовеса для частиц катализатора, и в случае достаточно большого падения давления оно может обеспечить перемещение

каталитических частиц и увеличение объема пустот между частицами.

Еще одно преимущество способа изобретения заключается в том, что небольшие частицы загрязнителей, например фрагменты катализаторов (гранулы смолы, которые отломились в ходе проведения операции), могут быть удалены из реактора во время использования. При использовании операции с нисходящим потоком данные частицы загрязнителей могут оставаться захваченными в слое катализатора. При использовании операции с восходящим потоком небольшие частицы загрязнителей могут быть удалены под действием восходящего потока жидкости, чему способствуют способность частиц катализатора перемещаться и повышенный объем пустот.

Еще одно дополнительное преимущество способа изобретения заключается в том, что падение давления в системе ограничивается тем, что необходимо для поддержания слоя катализатора. В операции с нисходящим потоком повышенное падение давления увеличивает возможности механического поведения частиц катализатора.

Краткое описание чертежей

Фиг.1-3 иллюстрируют некоторые примеры реакторов, которые могут быть использованы в настоящем изобретении.

Подробное описание изобретения

Далее настоящее изобретение, которое предлагает способ каталитического гидролиза для получения алкиленгликоля из алкиленоксида, в частности моноэтиленгликоля из этиленоксида, при использовании катализатора на основе ионообменной смолы и реактора, который функционирует в направлении с восходящим потоком, будет описываться более подробно при обращении к последующему обсуждению и чертежам, которые сопровождают настоящую заявку. Следует отметить то, что чертежи настоящей заявки приведены для целей иллюстрации, и как таковые они не вычерчены в масштабе.

Как отмечалось ранее, настоящее изобретение предлагает способ каталитического гидролиза для получения алкиленгликоля в результате проведения реакции между алкиленоксидом и водой в присутствии ионообменной смолы. Ионообменную смолу в настоящем изобретении используют как гетерогенный катализатор превращения алкиленоксида в его соответствующий моноалкиленгликоль.

Термин «алкилен» в настоящем изобретении используется для обозначения органического радикала, образованного из ненасыщенного алифатического углеводорода, обычно содержащего от 2 до 22 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 6 атомов углерода. Предпочтительные алкиленоксиды, которые используются в настоящем изобретении, включают этиленоксид (ЭО), пропиленоксид (ПО) и бутиленоксид (БО). Предпочтительные алкиленогликоли включают их соответствующие моноалкиленгликоли: моноэтиленгликоль (МЭГ), монопропиленгликоль (МППГ) и монобутиленгликоль (МБГ). Наиболее предпочтительно настоящее изобретение предлагает способ получения МЭГ из этиленоксида и воды.

Реакцию гидролиза, использующуюся в настоящем изобретении, проводят в любом типе реактора, включающем, например, адиабатический реактор и/или неадиабатический реактор. Предпочтительно используют неадиабатический реактор. Под «неадиабатичностью» подразумевается то, что происходит существенный перенос тепла к системе реактора или от нее. Таким образом, системы реакторов, использующиеся в некоторых вариантах реализации настоящего изобретения, включают, по меньшей мере, одно средство отвода/передачи тепла к системе и от нее. Такие средства отвода/передачи тепла хорошо известны специалистам в

соответствующей области техники. В одном варианте реализации настоящего изобретения неадиабатический реактор включает обогревающую/охлаждающую рубашку, которая охватывает внешнюю поверхность реактора.

5 Иллюстрации различных конфигураций систем реакторов, которые могут быть использованы в настоящей заявке, представлены на Фиг.1-3. Следует отметить то, что Фиг.1-3 включают некоторые базовые системы реакторов, которые могут быть использованы. Также предусматриваются и другие системы реакторов, которые могут функционировать в направлении с восходящим потоком, и как таковое настоящее
10 изобретение продемонстрированными в настоящем документе системами реакторов не ограничивается. Во избежание загоразивания реактора средства отвода/передачи тепла, необходимые для случая использования неадиабатического реактора, не показаны.

15 На Фиг.1-3 используют следующие номера позиций: 10 обозначает водное исходное сырье; 12 обозначает алкиленоксидное исходное сырье; 13 обозначает нагретое водное исходное сырье (после перекрестного теплообмена); 14 обозначает объединенное водное и алкиленоксидное исходное сырье; 15 обозначает реактор; 16 обозначает поток продукта; 17 обозначает теплообменник; и 19 обозначает
20 объединенные продукт и алкиленоксидное исходное сырье.

Говоря конкретно, Фиг.1 иллюстрирует одиночный каталитический реактор. Водное исходное сырье 10 объединяют с алкиленоксидным исходным сырьем 12 и подают в реактор 15 в виде объединенного водного и алкиленоксидного исходного
25 сырья 14. Вода и алкиленоксид в реакторе 15 и в присутствии катализатора вступают в реакцию с образованием потока гликолевого продукта 16. В продемонстрированных конструкциях реакторов средства теплообмена иногда не показывают для того, чтобы не усложнять чертежи.

Как упоминалось ранее, известно то, что ионообменные способы и растворители
30 вызывают набухание ионообменных смол, в частности анионообменных смол. Данный тип набухания является обратимым, и степень набухания является ограниченной. Однако, в условиях гидролиза алкиленоксида, в особенности, гидролиза ЭО, анионообменные смолы неожиданно претерпевают непрерывное и
35 необратимое набухание в неограниченной степени. Такое непрерывное неограниченное набухание в промышленной ситуации может привести к возникновению проблем, таких как закупоривание реактора и неблагоприятные последствия для селективности.

Использующиеся реакторы допускают неограниченное расширение катализатора
40 смолы; в противном случае смола будет распирает стенки реактора, перекрывая течение через слой катализатора и создавая очень высокие давления, которые могли бы разрушить реактор и уменьшить течение жидкости через слой. Это требует наличия объема реактора, большего, чем первоначальный объем слоя смолы, и таких форм
45 и/или пропорций между реактором и/или слоем катализатора, чтобы смола могла бы свободно расширяться в ту часть реактора, которая первоначально не содержит катализатор, не связывая и не перекрывая стенки реактора. Данные требования могут быть удовлетворены в результате использования, например, в качестве реактора
50 вертикальной цилиндрической емкости при достаточно малом соотношении между высотой и диаметром слоя катализатора. В таком реакторе катализатор мог бы располагаться в части дна емкости и мог бы расширяться снизу вверх с течением времени.

Предпочтительно соотношение между высотой и шириной слоя катализатора в

реакторе составляет более чем 1, а более предпочтительно находится в диапазоне от величины, большей чем приблизительно 1, до величины, меньшей или равной приблизительно 20:1. Предпочтительно соотношение между высотой и шириной слоя катализатора в реакторе составляет, по меньшей мере, приблизительно 0,1:1, а более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,5:1.

Еще одним типом конфигурации реактора, которая допускает неограниченное набухание смолы, является емкость, включающая одну или несколько секций конической формы, где диаметр реактора непрерывно либо увеличивается, либо уменьшается снизу вверх по конической секции, и угол наклона конической секции таков, что смола может свободно расширяться снизу вверх при минимальном трении и воздействии боковых усилий на стенку реактора. Реактор может иметь короткие цилиндрические секции на входе и выходе, а также между коническими секциями в случае наличия более чем одной конической секции. Угол наклона конической секции, необходимый для обеспечения свободного расширения смолы, определяют свойства слоя катализатора. Предпочтительно угол наклона составляет, по меньшей мере, 1° от вертикали, а более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 5° от вертикали. Предпочтительно угол наклона является меньшим или равным приблизительно 45° от вертикали, а более предпочтительно меньшим или равным приблизительно 35° от вертикали. По соображениям, отличным от экономических, данная конфигурация реактора не имеет верхнего предела для соотношения между высотой и шириной, как это имеет место для вертикальной цилиндрической емкости.

Еще одним другим типом реакционной емкости является комбинация секций цилиндрической формы, имеющих либо возрастающий, либо убывающий диаметр от дна снизу вверх. Таким образом, нижнюю секцию цилиндрической формы малого диаметра соединяют с одной или несколькими секциями цилиндрической формы возрастающего диаметра так, чтобы диаметр увеличивался бы дискретно от дна емкости снизу вверх.

Вышеупомянутые цилиндрические и конические конфигурации реакторов представляют собой только примеры реакторов, которые допускают неограниченное расширение смолы, и настоящее изобретение данными конфигурациями не ограничивается. Вместо этого, возможными являются и другие конфигурации, такие как вертикальные реакторы, которые соответствуют требованиям при неограниченном расширении смолы.

В настоящем изобретении реакционную смесь (то есть реагенты; воду и алкиленоксид) подают на дно реактора. После этого реакционная смесь перетекает снизу вверх через слой катализатора, где она подвергается реакции и образует гликолевый продукт, затем сразу же покидает реактор.

В соответствии с настоящим изобретением в реакторе реализуют операцию с восходящим потоком. Операцию с восходящим потоком, использующуюся в настоящем изобретении, реализуют в результате подачи жидкости на дно реактора и удаления жидкости, а также частиц катализатора из верха реактора. В соответствии с настоящим изобретением и тем, что было изложено выше, операция с восходящим потоком может содействовать замене всей ионообменной смолы или ее части. Этого добиваются в интерактивном режиме или по ходу работы без необходимости остановки реактора. Такая замена в интерактивном режиме или по ходу работы в способе с нисходящим потоком обычно невозможна.

Фиг.2 иллюстрирует еще одну реакторную систему, которая включает два каталитических реактора, соединенных последовательно. Для ясности средства

теплообмена не показаны. Алкиленоксидное исходное сырье 12 разделяют на потоки 12a и 12b. Водное исходное сырье 10 объединяют с алкиленоксидным исходным сырьем 12a и подают в реактор 15a в виде объединенного водного и алкиленоксидного исходного сырья 14. Вода и алкиленоксид в реакторе 15a вступают в реакцию с образованием первого потока продукта 16a. Поток 16a объединяют с алкиленоксидным исходным сырьем 12b и подают в виде объединенного потока продукта и алкиленоксидного исходного сырья 19 во второй реактор 15b, где протекает дополнительная реакция до получения второго потока продукта 16b.

В некоторых вариантах реализации используют реакторную систему, включающую, по меньшей мере, два реактора, соединенные последовательно, где каждый реактор отделен, по меньшей мере, одним теплообменником. Такая система проиллюстрирована на Фиг.3, которая иллюстрирует два каталитических реактора с расположением между ними теплообменника. В данном варианте реализации водное исходное сырье 10 подают в теплообменник 17, где производят его нагревание под действием первого потока гликолевого продукта 16a из первого реактора 15a.

Алкиленоксидное исходное сырье 12 разделяют на два потока исходного сырья. Поток нагретого водного исходного сырья 13 объединяют с алкиленоксидным исходным сырьем 12a и подают в первый реактор 15a в виде объединенного водного и алкиленоксидного исходного сырья 14. Вода и алкиленоксид в первом реакторе 15a вступают в реакцию с образованием потока гликолевого продукта 16a. Поток 16a покидает реактор и поступает в теплообменник 7, где его охлаждают в результате перекрестного теплообмена с водным исходным сырьем 10. После этого поток охлажденного гликолевого продукта объединяют с алкиленоксидным исходным сырьем 12b и в виде потока 19 подают во второй реактор 15b, где протекает дополнительная реакция с образованием второго потока гликолевого продукта 16b.

В настоящем изобретении, по меньшей мере, один из реакторов, соединенных последовательно, должен содержать слой катализатора, включающий гетерогенный катализатор на основе ионообменной смолы, которая способна обеспечивать протекание реакции гидролиза. В случае содержания в одном из реакторов слоя катализатора («каталитический реактор») и следования за ним соединенного последовательно реактора, который не содержит слоя катализатора, («некаталитический реактор») еще один вариант реализации данного изобретения необязательно не должен включать теплообменник, разделяющий каталитический реактор и некаталитический реактор.

Вода, которая используется в настоящем изобретении, может характеризоваться различной степенью чистоты. Примеры типов воды, которые могут быть использованы в качестве одного из гидролизных реагентов, включают: деионизованную воду, дистиллированную воду, конденсатную воду (которая может содержать некоторые остаточные гликолевые соединения), а также рецикловую воду, извлеченную из способа обезвоживания при получении алкиленоксида и алкиленгликоля (который может содержать остаточный гликоль).

Вода подается в количестве, которое находится в стехиометрическом избытке по отношению к тому, что требуется для получения желательного гликоля по реакции с алкиленоксидом. Предпочтительно молярное соотношение в исходном сырье между водой и алкиленоксидом составляет, по меньшей мере, приблизительно 1,1, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 2,0, а еще более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 5,0. Предпочтительно молярное соотношение в исходном сырье является не большим, чем приблизительно 30, более

предпочтительно не большим, чем приблизительно 25, а еще более предпочтительно не большим, чем приблизительно 20. Специалист в соответствующей области техники должен понимать то, что данное соотношение будет варьироваться в зависимости от использующегося алкиленоксида, условий реакции и конкретного использующегося катализатора.

Как указывалось ранее, водное и алкиленоксидное исходное сырье может быть подано в первый реактор отдельно или совместно в виде совместного исходного сырья. Предпочтительно воду и алкилен в первый реактор подают совместно. Воду и алкиленоксид подают в реакторы в виде жидкости.

Первая стадия способа изобретения включает подачу воды и алкиленоксида в первый реактор в таких условиях, чтобы алкиленоксид и вода вступали бы в реакцию с образованием потока гликолевого продукта, содержащего гликоль и воду. Для целей данного изобретения «поток гликолевого продукта» обозначает любой поток продукта, покидающий реактор, который содержит, по меньшей мере, гликоль и воду. Гликолевый продукт в общем случае присутствует в смеси, растворе или содержится в непрореагировавшей воде.

Условия, которые реализуют для протекания реакции, хорошо известны специалистам в соответствующей области техники и могут варьироваться в зависимости от типа использующихся катализаторов, а также от типа использующегося реактора. Факторы, принимаемые в расчет, включают оптимальные температуру, давление и соотношение между количествами воды и алкиленоксида для прохождения реакции в потоке (потоках) исходного сырья без появления условий, которые будут значительно разлагать слой катализатора или ухудшать селективность по желательному продукту.

Температура реакции в реакторах, включающих слой катализатора, находится в диапазоне от приблизительно 30°C до приблизительно 160°C, а предпочтительно от приблизительно 50°C до приблизительно 150°C. Как определили для случая использования термочувствительной ионообменной смолы, срок службы смолы в достаточной степени сохраняется при выдерживании температуры реакции ниже 100°C; термочувствительная ионообменная смола все еще может быть использована при температуре, большей чем 100°C, но срок службы такой смолы может быть уменьшен при проведении операции при повышенных температурах. Давление реакции может варьироваться в зависимости от использующейся температуры реакции, а также от состава, который подают в реактор. Однако давление является достаточно высоким во избежание парообразования. Выбор надлежащего давления реакции соответствует уровню знаний специалиста в соответствующей области техники.

Как указывалось в настоящем документе ранее, слой катализатора должен быть включен, по меньшей мере, в один из реакторов, соединенных последовательно. Обычно слой катализатора представляет собой неподвижный слой катализатора, который может стать псевдооживленным или расширенным во время проведения операции. Слой катализатора может содержать любой материал, способный катализировать прохождение желательной реакции в реакторе, в которой его используют. Он должен иметь такую природу, чтобы обеспечивать прохождение реагентов и продуктов через слой при одновременном наличии достаточной площади удельной поверхности для каталитического контакта. В желательном случае каталитический материал является твердым и нерастворимым либо в реагентах, либо в гликолевых продуктах в условиях реализации способа.

Катализаторы, которые могут быть использованы в настоящем способе, на современном уровне техники известны. Предпочтительными катализаторами являются те, которые содержат ионообменную смолу в качестве твердого носителя, в частности сильноосновную (анионную) ионообменную смолу, где основные группы

представляют собой четвертичный аммоний или четвертичный фосфоний. Ионообменные смолы в своей основе могут иметь сополимер стирола и дивинилбензола, винилпиридина, полисилоксаны, а также другие твердые носители, содержащие электроположительные центры комплексообразования неорганической природы, такие как углерод, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, цеолиты, стекло и глины, такие как гидроталькит. Кроме того, в качестве твердого носителя также могут быть использованы иммобилизованные комплексообразующие макроциклы, такие как краун-эфир и тому подобное.

Предпочтительно катализатор в своей основе имеет сильноосновную четвертичную аммониевую смолу или четвертичную фосфониевую смолу. Примеры коммерчески доступных анионообменных смол, на которых может базироваться катализатор настоящего изобретения, включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: LEWATIT® M 500, DUOLITE® A 368 и AMBERJET® 4200, DOWEX® MSA-1, MARATHON®-A и MARATHON®-MSA (все на основе полистирольных смол, сшитых дивинилбензолом) и Reillex HPQ (на основе поливинилпиридиновой смолы, сшитой дивинилбензолом).

Более предпочтительно катализатор в своей основе имеет сильноосновную четвертичную аммониевую смолу, которая включает полистирол, который сшит дивинилбензолом.

Анионообменная смола в неподвижном слое твердого катализатора может содержать более чем один анион. Предпочтительно анион выбирают из группы бикарбонатных, бисульфитных, металлатных и карбоксилатных анионов.

В случае аниона в виде карбоксилатного аниона предпочтается, чтобы анион представлял бы собой анион поликарбоновой кислоты, имеющий в своей цепной молекуле одну или несколько карбоксильных групп и одну или несколько карбоксилатных групп, при этом индивидуальные карбоксильные и/или карбоксилатные группы отделены в цепной молекуле друг от друга разделяющей группой, состоящей, по меньшей мере, из одного атома. Предпочтительно анионом поликарбоновой кислоты является производное лимонной кислоты, более предпочтительно моноанион лимонной кислоты. Наиболее предпочтительно анионом является бикарбонатный анион.

Твердым катализатором, который приводит к получению в особенности хороших результатов при использовании в способе настоящего изобретения, является катализатор на основе четвертичной аммониевой смолы, предпочтительно смолы, имеющей триметилбензильную аммониевую группу, и где анионом является бикарбонатный анион.

Реакция также может быть проведена в присутствии диоксида углерода. То, будет ли подан в реакцию диоксид углерода, может зависеть от того, будет ли использоваться в реакторе катализатор, и от типа используемого катализатора. Например, в случае использования в качестве катализатора анионообменной смолы может оказаться желательной подача в слой катализатора определенного количества диоксида углерода. Диоксид углерода может быть подан в реакцию любым удобным образом. Диоксид углерода может быть введен, например, отдельно и/или совместно с одним или несколькими потоками исходного сырья. Диоксид углерода в реакционной

смеси может присутствовать в газообразной форме или в форме угольной кислоты или в форме солей угольной кислоты. Предпочтительно диоксид углерода в реакционной смеси присутствует в количестве, меньшем или равном 0,1% (масс.), предпочтительно 0,05% (масс.), более предпочтительно 0,01% (масс.).

5 Реакция данного изобретения также может быть проведена в присутствии добавки, регулирующей значение рН. То, будет ли подана в реакцию добавка, регулирующая значение рН, может быть определено такими факторами, как тип используемого катализатора и подача в слой катализатора диоксида углерода. Например, в случае
10 использования в качестве катализатора бикарбонатной формы анионообменной смолы может оказаться желательной подача в слой катализатора определенного количества добавки, регулирующей значение рН. Такие добавки обычно включают любые органические или неорганические основания, такие как алкиламины, пиридин, фосфаты щелочных металлов, сульфаты щелочных металлов, карбонаты щелочных
15 металлов, гидроксид щелочных металлов и их комбинации. «Основания» в соответствии с использованием в настоящем документе должны определяться как соединения, которые в случае добавления к воде приводят к получению значения рН, большего чем 7,0. Предпочтительно добавка, регулирующая значение рН, включает
20 гидроксид натрия (NaOH). Добавка, регулирующая значение рН, подается в количестве, достаточном для выдерживания значения рН реакционной смеси на нижнем пределе, равном приблизительно 5,0, более предпочтительно 5,5, а наиболее предпочтительно 6,0. С точки зрения верхнего предела рН добавку, регулирующую значение рН, подают в количестве, достаточном для выдерживания значения рН
25 реакционной смеси, меньшего чем приблизительно 9,0, предпочтительно 8,0, а более предпочтительно 7,0. Под «значением рН реакционной смеси» подразумевается значение рН смеси, которая включает каждый из компонентов, которые подают в реактор.

30 Для иллюстрации настоящего изобретения и демонстрации некоторых преимуществ, которые могут быть достигнуты при его использовании, предлагается следующий пример.

ПРИМЕР

35 В данном примере моноэтиленгликоль (МЭГ) получали в результате каталитического гидролиза воды и этиленоксида (ЭО) в присутствии LEWATIT® MP 500 в качестве катализатора. Использовали неадиабатический реактор, включающий обогревающую/охлаждающую рубашку и работающий в направлении с восходящим потоком. Загрузка катализатора, использованная в примере, составляла 15 мл,
40 массовое соотношение между водой и ЭО составляло 8:1, расход при подаче жидкого исходного сырья составлял 1,2 мл в минуту, температура реакции составляла приблизительно 130°C, а давление реакции составляло 210 фунт/дюйм² (изб.) (1448 кПа (изб.)).

45 Для сравнения использовали идентичный катализатор, идентичную загрузку катализатора, идентичное соотношение между количествами воды и ЭО, идентичный расход жидкости, идентичную температуру и идентичное давление, но вместо операции в направлении с восходящим потоком использовали направление с нисходящим потоком.

50 Таблица 1 приводит данные по операции с восходящим потоком, которая является представительным примером для настоящего изобретения, в то время как Таблица 2 приводит данные для направления с нисходящим потоком (не является представительным примером для настоящего изобретения). В каждой таблице ВХР

обозначает время в ходе работы.

			Таблица 1 Операция с восходящим потоком
	ВХР (ч)	Степень превращения (%)	Селективность (%)
5	1,8	100	98
	19,6	100	97
	21,6	100	97
	25,6	100	97
	41,0	100	95
10	42,6	100	95
	44,9	100	95
	47,0	100	95
	49,0	100	94
	64,7	100	93
15	68,6	100	93
	70,8	100	93
	73,6	100	94
	90,2	100	90
	91,9	100	90
20	94,0	100	89
	96,1	100	89

			Таблица 2 Операция с нисходящим потоком
	ВХР (ч)	Степень превращения (%)	Селективность (%)
25	1,8	100	98
	3,8	100	98
	5,8	100	97
	19,8	100	95
	21,8	100	95
30	23,8	100	95
	25,8	100	94
	27,8	100	94
	29,8	100	93
	44,2	100	90
35	45,8	100	89
	47,8	100	89
	49,8	100	89
	51,8	100	89
	53,8	100	88
40	68,1	100	87

Данные в двух таблицах иллюстрируют наличие у операции с восходящим потоком более медленного понижения селективности в сопоставлении с тем, что имеет место для операции с нисходящим потоком. В дополнение к этому, данные также демонстрируют возможность проведения операции с восходящим потоком в течение более продолжительного периода времени, т.е. при повышенном сроке службы катализатора, в сопоставлении с тем, что имеет место для операции с нисходящим потоком.

Несмотря на конкретные демонстрацию и описание настоящего изобретения в связи с его предпочтительными вариантами реализации специалисты в соответствующей области техники должны понимать то, что вышеупомянутые и другие изменения в формах и деталях могут быть сделаны без отклонения от объема и сущности

настоящего изобретения. Поэтому предположительно настоящее изобретение точными описанными и проиллюстрированными формами и деталями не ограничивается, а определяется объемом прилагаемой формулы изобретения.

5

Формула изобретения

1. Способ получения алкиленгликоля, включающий:

проведение реакции между водой и алкиленоксидом, по меньшей мере, в одном реакторе в условиях получения алкиленгликоля, где упомянутый, по меньшей мере, один реактор включает катализатор на основе анионообменной смолы и упомянутый реактор функционирует в направлении с восходящим потоком, когда скорость движения снизу вверх является достаточной для расширения или псевдооживления слоя катализатора,

15 введение диоксида углерода в реакционную смесь в количестве, равном или меньшем 0,1 мас.%, и

введение добавки, регулирующей рН, для получения значения рН от примерно 5,0 до примерно 9,0.

2. Способ по п.1, где упомянутое направление с восходящим потоком содействует 20 замене всей упомянутой анионообменной смолы или ее части во время функционирования упомянутого реактора.

3. Способ по п.1, где упомянутая анионообменная смола представляет собой сильноосновную четвертичную аммониевую смолу или четвертичную фосфониевую смолу.

25 4. Способ по п.1, где упомянутая анионообменная смола содержит анион катализатора, при этом упомянутым анионом катализатора является один из бикарбонатных, карбоксилатных, бисульфатных и металлатных анионов.

30 5. Способ по п.1, где упомянутая анионообменная смола представляет собой сильноосновную четвертичную аммониевую смолу, которая включает в себя полистирол, сшитый дивинилбензолом.

6. Способ по п.1, где упомянутую воду используют в стехиометрическом избытке.

35 7. Способ по п.6, где упомянутая вода присутствует при молярном отношении в исходном сырье между водой и алкиленоксидом, равном, по меньшей мере, приблизительно 1,1, но не большем чем 30.

8. Способ по п.1, где упомянутым алкиленоксидом являются этиленоксид (ЭО), пропиленоксид (ПО) или бутиленоксид (БО).

40 9. Способ по п.1, где упомянутым алкиленогликолем являются моноэтиленгликоль (МЭГ), монопропиленгликоль (МППГ) или монобутиленгликоль (МБГ).

10. Способ по п.1, где упомянутым алкиленоксидом является этиленоксид, а упомянутым алкиленгликолем является моноэтиленгликоль.

11. Способ по п.1, где упомянутую реакцию проводят при температуре от приблизительно 30 до приблизительно 160°C.

45 12. Способ по п.1, где упомянутую реакцию проводят при температуре, меньшей чем 100°C, а упомянутая анионообменная смола является термочувствительной.

50 13. Способ получения моноэтиленгликоля, включающий: проведение реакции между водой и этиленоксидом, по меньшей мере, в одном реакторе в условиях получения моноэтиленгликоля, где упомянутый, по меньшей мере, один реактор включает катализатор на основе анионообменной смолы, включающей полистирол, сшитый дивинилбензолом, и упомянутый реактор функционирует в направлении с восходящим потоком, когда скорость движения снизу вверх является достаточной для

расширения или псевдооживления слоя катализатора, введение диоксида углерода в реакционную смесь в количестве, равном или меньшем 0,1 мас.%, и

введение добавки, регулирующей рН, для получения значения рН от примерно 5,0 до примерно 9,0.

5

14. Способ по п.13, где упомянутая анионообменная смола представляет собой сильноосновную четвертичную аммониевую смолу.

15. Способ по п.13, где упомянутую воду используют в стехиометрическом избытке.

10

16. Способ по п.15, где упомянутая вода присутствует при молярном отношении в исходном сырье между водой и этиленоксидом, равном, по меньшей мере, приблизительно 1,1, но не большем чем 30.

17. Способ по п.13, где упомянутую реакцию проводят при температуре от приблизительно 30 до приблизительно 160°C.

15

18. Способ по п.13, где упомянутую реакцию проводят при температуре, меньшей чем 100°C, а упомянутая анионообменная смола является термочувствительной.

19. Способ по п.13, где упомянутое направление с восходящим потоком содействует замене всей упомянутой анионообменной смолы или ее части во время операции упомянутого реактора.

20

20. Способ по п.13, где упомянутым этиленоксидом является газ, полученный в этиленоксидном реакторе.

25

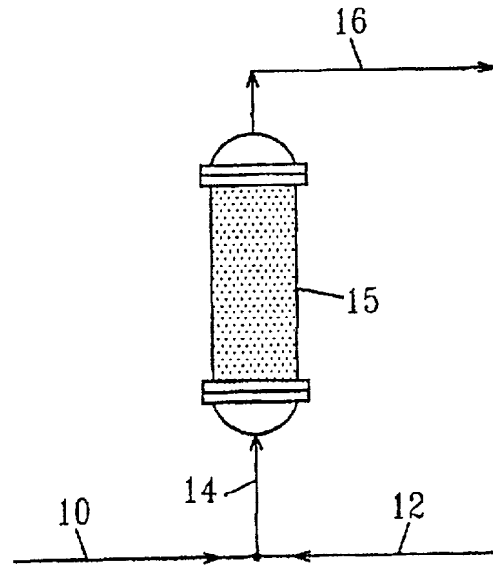
30

35

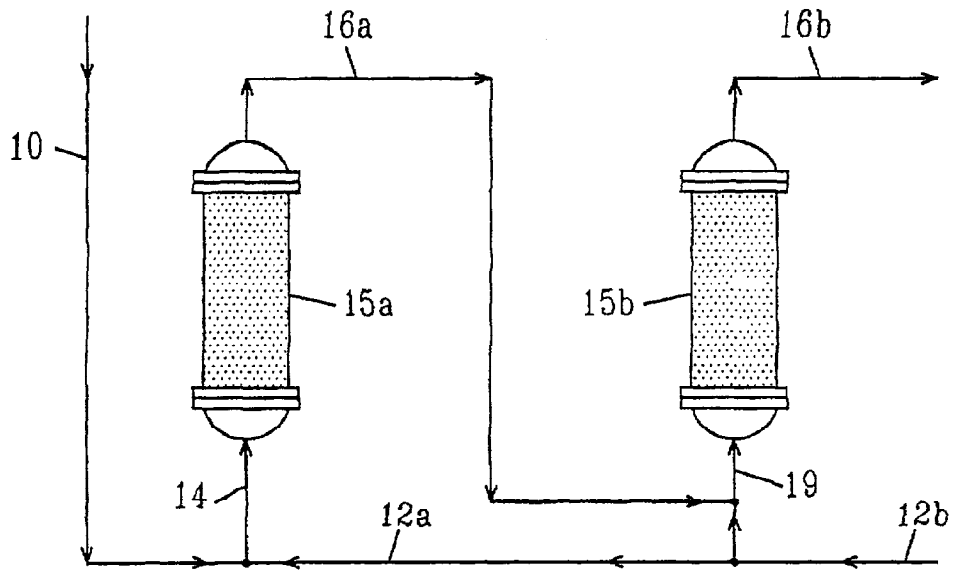
40

45

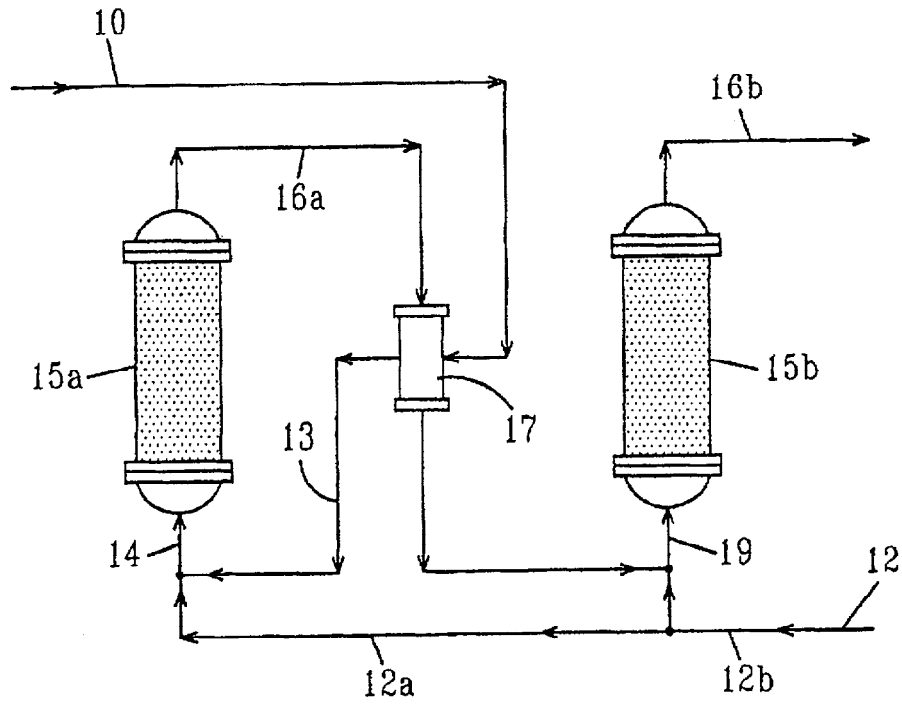
50



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3