



(51) МПК
B01J 31/06 (2006.01)
C07C 29/10 (2006.01)
B01J 31/08 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010119451/04, 03.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 03.10.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 15.10.2007 US 11/872,318

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2011 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 27.12.2012 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 6156942 A, 05.12.2000. US 6730816 B2,
 04.05.2004. RU 2211211 C2, 27.08.2003.
 EP 0929503 A1, 21.07.1999. EP 0741683 A1,
 13.11.1996.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 17.05.2010

(86) Заявка РСТ:
 US 2008/078654 (03.10.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/051972 (23.04.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры"

(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) ТВЕРДЫЙ КАТАЛИЗАТОР, ИСПОЛЬЗУЕМЫЙ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ
 АЛКИЛЕНОКСИДА В АЛКИЛЕНГЛИКОЛЬ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к каталитической гидратации алкиленоксида до алкиленгликоля с использованием твердого (т.е. гетерогенного) катализатора, основанного на ионообменной смоле, содержащей полистирол. Описан способ получения алкиленгликоля, включающий: взаимодействие воды и алкиленгликоля в, по меньшей мере, одном реакторе в условиях

образования алкиленгликоля, в котором указанный реактор содержит катализатор, состоящий по существу из сильно основной ионообменной смолы, содержащей полистирол, который шит дивинил бензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас. Технический эффект - повышение степени конверсии и селективности алкиленоксида. 11 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 31/06 (2006.01)
C07C 29/10 (2006.01)
B01J 31/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010119451/04, 03.10.2008**

(24) Effective date for property rights:
03.10.2008

Priority:

(30) Convention priority:
15.10.2007 US 11/872,318

(43) Application published: **27.11.2011 Bull. 33**

(45) Date of publication: **27.12.2012 Bull. 36**

(85) Commencement of national phase: **17.05.2010**

(86) PCT application:
US 2008/078654 (03.10.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/051972 (23.04.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(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) SOLID CATALYST USED TO CONVERT ALKYLENE OXIDE TO ALKYLENE GLYCOL

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to catalytic hydration of alkylene oxide to alkylene glycol using a solid (i.e. heterogeneous) catalyst based on an ion-exchange resin, containing polystyrene. Described is a method of producing alkylene glycol, involving: reaction of water and alkylene glycol in at least one reactor under

alkylene glycol formation conditions, wherein said reactor contains a catalyst essentially consisting of a strongly basic ion-exchange resin containing polystyrene, which is cross-linked with divinyl benzene in amount ranging from about 2 wt % to about 10 wt %.

EFFECT: high degree of conversion and selectivity of alkylene oxide.

12 cl, 2 tbl, 2 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к каталитической гидратации алкиленоксида до алкиленгликоля с использованием твердого катализатора, который основан на ионообменной смоле. В частности, настоящее изобретение относится к каталитической гидратации этиленоксида до этиленгликоля с использованием твердого катализатора, который основан на ионообменной смоле, имеющей полистирол, сшитый определенным количеством дивинилбензола.

Предпосылки создания изобретения

Алкиленгликоли, такие как моноалкиленгликоли, представляют постоянный коммерческий интерес, и спрос на них увеличивается. Например, моноалкиленгликоли используются в антифризных композициях, в качестве растворителей и в качестве основных материалов в получении полиалкилентерефталатов, например, для волокон и бутылей.

Алкиленгликоли обычно получают из их соответствующего алкиленоксида при использовании жидкофазного способа гидролиза. В промышленном производстве реакция гидролиза осуществляется без катализатора при введении большого избытка воды, например, 15-30 моль воды на 1 моль алкиленоксида. Известная реакция гидролиза представляет собой реакцию нуклеофильного замещения, в которой имеет место разрыв кольца алкиленоксида, и вода служит в качестве нуклеофила.

Поскольку первоначально образованный моноалкиленгликоль также действует как нуклеофил, обычно образуется смесь моноалкиленгликоля, диалкиленгликоля и высших алкиленгликолей. Для того чтобы увеличить селективность к моноалкиленгликолю, необходимо подавить вторичную реакцию между первичным продуктом и алкиленоксидом, которая конкурирует с гидролизом алкиленоксида.

Одной эффективной технологией подавления вторичной реакции является увеличение количества воды, присутствующей в реакционной смеси. Хотя данная известная технология улучшает селективность к получению моноалкиленгликоля, она создает проблему в том, что должны удаляться большие количества воды. Удаление такой дополнительной воды увеличивает производственные затраты, поскольку такой способ удаления является энергоинтенсивным и требует крупномасштабного выпарного/перегонного оборудования.

Ряд известных публикаций показывает, что высокая селективность к моноалкиленгликолям может быть достигнута, если реакции проводятся с использованием гетерогенных каталитических способов, таких как, например, с катализаторами на основе ионообменной смолы, как рассмотрено в EP-A-156449 (металлатсодержащие анионообменные смолы), JP-A-57-139026 (анионообменная смола в галогенной форме), российские патенты №2002726 и 2001901 (анионообменная смола в бикарбонатной форме), WO 95/20559 (анионообменная смола) и WO 97/33850 (анионообменная смола).

Несмотря на все улучшения, полученные в каталитическом гидролизе алкиленоксидов, имеется постоянная потребность в создании нового и улучшенного способа каталитической гидратации (например, гидролиза) для получения моноалкиленгликоля из соответствующих алкиленоксидов. В частности, имеется необходимость создания твердого (т.е. гетерогенного) катализатора, который используется в таких реакциях каталитической гидратации, так что используемый гетерогенный катализатор обеспечивает улучшенную конверсию и/или селективность.

Краткое описание изобретения

Ввиду вышеуказанного настоящее изобретение предусматривает улучшенный

твердый (т.е. гетерогенный) катализатор, используемый для получения алкиленгликоля из соответствующего алкиленоксида, а также способ каталитической гидратации алкиленоксида до алкиленгликоля, использующий такой катализатор.

В частности, катализатор настоящего изобретения содержит ионообменную смолу, содержащую полистирол, сшитый дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас.

В варианте настоящего изобретения ионообменная смола содержит полистирол, сшитый дивинилбензолом в количестве от примерно 4 до примерно 8% мас.

Ионообменная смола обычно содержит основные группы, которые связаны со сшитой полистирольной смолой. Основные группы, которые связаны со сшитой полистирольной смолой, включают четвертичный аммоний или четвертичный фосфоний, причем четвертичные аммониевые группы являются предпочтительными.

Ионообменная смола настоящего изобретения является обычно сильноосновного (т.е. анионного) ионообменного диапазона, которая содержит, по меньшей мере, один анион. Предпочтительно анион выбран из группы из анионов бикарбоната, бисульфита, металата, галогенида, гидроксида и карбоксилата, причем анион бикарбоната является высоко предпочтительным.

Заявителями было установлено, что катализатор на основе ионообменной смолы, содержащей полистирол, который сшит дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10, предпочтительно от примерно 4 до примерно 8% мас., показывает улучшенные свойства каталитической гидратации, такие как, например, улучшенную конверсию алкиленоксида, в частности этиленоксида, и/или улучшенную селективность к алкиленгликолю, в частности моноэтиленгликолю, указанной реакции гидратации по сравнению с катализатором такого же типа, в котором содержание дивинилбензола находится выше и/или ниже интервала, указанного выше.

В результате степени сшивки дивинилбензолом, присутствующей в ионообменной смоле, поддерживается баланс между водопоглощающей способностью смолы и упругими силами сополимера для поддержания набухшей смолы в состоянии стабильного содержания влаги. Обычно ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет значение удерживания воды от примерно 35 до примерно 80%, причем значение удерживания воды от примерно 40 до примерно 65% является даже более типичным. В ионообменной смоле с более высокой сшивкой дивинилбензолом цепи полимерной матрицы не могут удлиняться намного, так как указанные смолы содержат меньше воды благодаря ограниченной способности к набуханию. Смолы с меньшей сшивкой дивинилбензолом могут содержать больше воды, так как они могут больше набухать.

Ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, является прозрачной и имеет структуру геля, отсюда она может называться ионообменной смолой «гелевого типа». Кроме того, ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет емкость обмена от примерно 0,75 до примерно 3,4 экв./л, причем емкость обмена от примерно 0,8 до примерно 1,5 экв./л является высоко предпочтительной. Емкость обмена ионообменной смолы равна числу фиксированных ионных участков, которые способны вступать в ионообменную реакцию.

В некоторых вариантах ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, содержит четвертичную аммониевую функциональность (т.е. группу), которая может иметь три метильные группы, присоединенные к атому азота четвертичной аммониевой функциональности, или две метильные группы и одну

группу этилового спирта, присоединенные к атому азота четвертичной аммониевой функциональности. В некоторых вариантах настоящего изобретения предпочтительно использовать ионообменную смолу, в которой три метильные группы присоединены к атому азота четвертичной аммониевой функциональности, которая может также называться анионообменной смолой «типа I».

В другом варианте настоящего изобретения предпочтительно ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет средний размер шариков от более 0,2 мм до менее 1,5 мм. Необходимо отметить, что размеры шариков, указанные здесь, представляют собой усредненные размеры шариков, если не указано противоположное. В некоторых случаях ни более крупные шарики (более или равно 1,5 мм), ни более мелкие (т.е. менее или равно 0,2 мм) не являются такими эффективными.

В другом аспекте настоящее изобретение предусматривает способ каталитического гидролиза превращения алкиленоксида, предпочтительно этиленоксида, в его соответствующий алкиленгликоль, предпочтительно моноэтиленгликоль. Способ изобретения содержит взаимодействие воды и алкиленоксида в по меньшей мере одном реакторе в условиях образования алкиленгликоля, в котором указанный по меньшей мере один реактор содержит катализатор на основе ионообменной смолы, причем указанная ионообменная смола содержит полистирол, сшитый дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение, которое предусматривает твердый катализатор на основе ионообменной смолы, который используется в способе каталитической гидратации (т.е. гидролиза) для получения алкиленгликоля из алкиленоксида, в частности моноэтиленгликоля из этиленоксида, а также способ каталитической гидратации, который использует твердый катализатор изобретения, теперь будет описано более подробно со ссылкой на следующее рассмотрение.

Как указано выше, настоящее изобретение предусматривает способ каталитической гидратации для получения алкиленгликоля при взаимодействии алкиленоксида и воды в присутствии твердого катализатора, который основан на ионообменной смоле. Твердый катализатор, который основан на ионообменной смоле, будет описан здесь более подробно ниже.

Термин «алкилен» используется в настоящем изобретении для обозначения органической функциональной группы, образованной из ненасыщенного алифатического углеводорода, обычно имеющего от 2 до 22 углеродных атомов, предпочтительно 2-6 углеродных атомов. Предпочтительные алкиленоксиды, которые используются в настоящем изобретении, включают этиленоксид (ЕО, ЭО), пропиленоксид (РО, ПО) и бутиленоксид (ВО, БО). Предпочтительные алкиленгликоли включают их соответствующие моноалкиленгликоли: моноэтиленгликоль (МЭГ, МЭГ), монопропиленгликоль (МРГ, МПГ) и монобутиленгликоль (МВГ, МБГ). Наиболее предпочтительно настоящее изобретение предусматривает способ получения МЭГ из этиленоксида и воды.

Реакция гидролиза, используемая в настоящем изобретении, осуществляется в любом типе реактора (или комбинации реакторов), включая, например, адиабатический реактор и/или неадиабатический реактор. Под «адиабатическим» понимается, что имеет место незначительная передача тепла к или от реакторной системы. Таким образом, реакторные системы, используемые в некоторых вариантах настоящего изобретения, включают, по меньшей мере, одно средство отвода/передачи

тепла к и от системы. Такие средства отвода/передачи тепла хорошо известны специалистам в данной области техники. В одном варианте настоящего изобретения реактор включают нагревательную/охлаждающую рубашку, которая обмотана вокруг наружной стороны реактора.

5 В некоторых вариантах настоящего изобретения реакционная смесь (т.е. реагенты вода и алкиленоксид) подаются в нижнюю часть реактора. Реакционная смесь затем течет вверх через каталитический слой, где она взаимодействует и образует гликольный продукт, затем сразу выходит из реактора. Такой способ называется
10 способом восходящего потока. Когда операция восходящего потока осуществляется в реакторе, операция восходящего потока достигается при подаче жидкости в нижнюю часть реактора и удалении жидкости, а также частиц катализатора из верхней части реактора.

15 В других вариантах настоящего изобретения реакционная смесь (т.е. реагенты вода и алкиленоксид) подаются в верхнюю часть реактора. Реакционная смесь затем течет вниз через каталитический слой, где она взаимодействует и образует гликольный продукт, затем сразу выходит из реактора. Такой способ называется способом нисходящего потока.

20 В настоящем изобретении, по меньшей мере, один из реакторов, используемых последовательно, должен содержать каталитический слой, содержащий гетерогенный катализатор на основе ионообменной смолы, который способен осуществлять реакцию гидролиза.

25 Вода, которая используется в настоящем изобретении, может быть различной чистоты. Примеры типов воды, которые могут использоваться в качестве одного из реагентов гидролиза, включают деионизированную воду, дистиллированную воду из пара, конденсатную воду (которая может содержать некоторые остаточные гликольные соединения), а также оборотную воду, извлеченную из способа
30 дегидратации в получении алкиленоксида и алкиленгликоля (которая может содержать остаточные гликоли).

Вода обеспечивается в количестве, которое находится в стехиометрическом избытке к количеству, требуемому для образования желаемого гликоля от взаимодействия с алкиленоксидом. Предпочтительно мольное соотношение питания воды к
35 алкиленоксиду составляет, по меньшей мере, примерно 1,1, более предпочтительно, по меньшей мере, примерно 2,0 и даже более предпочтительно, по меньшей мере, примерно 5,0. Предпочтительно мольное соотношение питания составляет более примерно 30, более предпочтительно не более примерно 25 и даже более
40 предпочтительно не более примерно 20. Специалисту в данной области техники будет известно, что указанное соотношение будет очень зависеть от используемого алкиленоксида, условий реакции и конкретного используемого катализатора.

Питание воды и алкиленоксида может подаваться в первый реактор отдельно или вместе как совместное питание. Предпочтительно вода и алкиленоксид подаются как
45 совместное питание в первый реактор. Вода и алкиленоксид подаются в реакторы как жидкость.

Первая стадия способа изобретения содержит подачу воды и алкиленоксида в первый реактор в таких условиях, что алкиленоксид и вода взаимодействуют с
50 образованием потока гликольного продукта, содержащего гликоль и воду. Для целей настоящего изобретения «поток гликольного продукта» обозначает любой поток продукта, выходящий из реактора, который содержит, по меньшей мере, гликоль и воду. Гликольный продукт находится обычно в смеси, растворе или содержится в

непрореагировавшей воде.

Условия, которые приводят к тому, чтобы реакция имела место, являются хорошо известными специалистам в данной области техники и могут варьироваться в зависимости от типа используемого катализатора, а также типа используемого реактора. Рассматриваемые факторы включают оптимальную температуру, давление и соотношение воды и алкиленоксида для взаимодействия потока(ов) питания без создания условий, которые значительно ухудшают каталитический слой или селективность к желаемому продукту.

Температура реакции в реакторах, содержащих каталитический слой, составляет от примерно 30°C до примерно 160°C и предпочтительно от примерно 50°C до примерно 150°C. Когда используется температурочувствительная ионообменная смола, было определено, что срок службы смолы достаточно поддерживается, когда температура реакции поддерживается ниже 100°C; температурочувствительная ионообменная смола может еще использоваться, когда температура реакции составляет выше 100°C, но срок службы такой смолы может быть снижен при работе при высоких температурах. Давление реакции может варьироваться в зависимости от используемой температуры реакции, а также от композиции, которая подается в реактор. Давление является, однако, достаточно высоким, чтобы избежать парообразования. Выбор подходящего давления реакции находится в компетенции специалиста в данной области техники.

Как установлено выше, каталитический слой должен быть включен в по меньшей мере один из реакторов, работающих последовательно. Обычно, но необязательно всегда, каталитический слой представляет собой неподвижный каталитический слой, который может стать псевдооживленным или расширенным при работе.

Каталитический слой содержит ионообменную смолу (как определено здесь более подробно ниже), которая способна катализировать желаемую реакцию в реакторе, в котором он используется. Ионообменная смола должна быть такой природы, чтобы позволить реагентам и продуктам проходить через слой. Желательно, ионообменная смола является твердой и нерастворимой в любом из реагентов и гликольных продуктов в условиях способа.

Катализатор, используемый в настоящем изобретении, основан на ионообменной смоле, имеющей сополимер стирола и дивинилбензола, в котором дивинилбензол присутствует в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас. Т.е. ионообменная смола, используемая в катализаторе гидролиза изобретения, включает полистирол, который сшит дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас. В предпочтительном варианте катализатор включает полистирол, который сшит дивинилбензолом в количестве от примерно 4 до примерно 8% мас.

Ионообменная смола обычно содержит основные группы, которые связаны со сшитой полистирольной смолой. Основные группы, которые связаны со сшитой полистирольной смолой, включают четвертичный аммоний или четвертичный фосфоний, причем четвертичные аммониевые группы являются предпочтительными.

Ионообменная смола настоящего изобретения обычно содержит более одного аниона. Предпочтительно анион выбран из группы из анионов бикарбоната, бисульфита, металата, галогенида, гидроксида и карбоксилата, причем бикарбонатный анион является высоко предпочтительным. Когда анион представляет собой карбоксилатный анион, предпочтительно анионом является анион многоосновной карбоновой кислоты, имеющей в молекуле своей цепи одну или более карбоксильных групп и одну или более карбоксилатных групп, причем отдельные

карбоксильные и/или карбоксилатные группы отделены друг от друга в молекуле цепи разделяющей группой, состоящей из, по меньшей мере, одного атома.

Предпочтительно анион многоосновной карбоновой кислоты представляет собой производное лимонной кислоты, более предпочтительно моноанион лимонной кислоты. Наиболее предпочтительно анионом является бикарбонатный анион.

Твердый катализатор, который дает особенно хорошие результаты при использовании в способе настоящего изобретения, представляет собой катализатор на основе четвертичной аммониевой смолы, предпочтительно смолы, содержащей триметилбензиламмониевую группу, и в которой анионом является бикарбонатный анион.

Заявителями было установлено, что катализатор на основе ионообменной смолы, содержащей полистирол, который сшит дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас., показывает улучшенные свойства каталитической гидратации, такие как, например, улучшенную конверсию алкиленоксида, в частности этиленоксида, и/или улучшенную селективность к алкиленгликолю, в частности моноэтиленгликолю, указанной реакции гидратации по сравнению с катализатором такого же типа, в котором содержание дивинилбензола находится выше и/или ниже интервала, указанного выше.

В результате степени сшивки дивинилбензолом, присутствующей в ионообменной смоле, поддерживается баланс между водопоглощающей способностью смолы и упругими силами сополимера для поддержания набухшей смолы в состоянии стабильного содержания влаги. Обычно ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет значение удерживания воды от примерно 30 до примерно 80%, причем значение удерживания воды от примерно 40 до примерно 65% является даже более типичным.

В ионообменной смоле с более высокой сшивкой дивинилбензолом цепи полимерной матрицы не могут удлиняться намного, так как указанные смолы содержат меньше воды благодаря ограниченной способности к набуханию. Смолы с меньшей сшивкой дивинилбензолом могут содержать больше воды, так как они могут больше набухать.

Ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, является прозрачной и имеет структуру геля. Кроме того, ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет емкость обмена от примерно 0,75 до примерно 3,4 экв./л, причем емкость обмена от примерно 0,8 до примерно 1,5 экв./л является высоко предпочтительной.

В некоторых вариантах ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, содержит четвертичную аммониевую функциональность (т.е. группу), которая может иметь три метильные группы, присоединенные к атому азота четвертичной аммониевой функциональности, или две метильные группы и одну группу этилового спирта, присоединенные к атому азота четвертичной аммониевой функциональности. В некоторых вариантах настоящего изобретения предпочтительно использовать ионообменную смолу, в которой три метильные группы присоединены к атому азота четвертичной аммониевой функциональности, которая может также называться анионообменной смолой «типа I».

В другом варианте настоящего изобретения предпочтительно ионообменная смола, используемая в настоящем изобретении, имеет средний размер шариков от более 0,2 мм до менее 1,5 мм. В некоторых случаях ни более крупные шарики (более или равные 1,5 мм), ни более мелкие (т.е. менее или равные 0,2 мм) не являются такими

эффективными.

Катализатор, используемый в настоящем изобретении, который основан на вышеуказанной ионообменной смоле, может быть приобретен у подходящего изготовителя смолы, или он может быть получен с использованием традиционной
5 технологии, известной в области техники. Например, катализатор может быть получен сначала смешиванием стирола, который имеет одну винильную группу, с дивинилбензолом, который имеет две винильные группы. Дивинилбензол (ДВБ) присутствует в смеси в количестве от примерно 2 до примерно 10% мас., остаток смеси
10 включает стирол. Полимеризация затем инициируется с использованием традиционной технологии, известной специалистам в данной области техники. Обычно, но необязательно всегда, полимеризация осуществляется в присутствии протонного растворителя, такого как вода. После полимеризации ионообменная смола получается при введении основных функциональностей, таких как, например, четвертичный
15 аммоний или четвертичный фосфоний, в полученную сополимерную матрицу с использованием традиционных химических реакций, которые хорошо известны специалистам в данной области техники.

Реакция гидролиза может быть проведена в присутствии диоксида углерода. Обеспечение диоксида углерода для реакции может зависеть от того, используется ли
20 катализатор в реакторе, и от типа используемого катализатора. Диоксид углерода может быть обеспечен для реакции любым удобным образом. Диоксид углерода может быть, например, введен отдельно и/или с одним или более потоков питания. Диоксид углерода может присутствовать в реакционной смеси в газообразной форме или в форме угольной кислоты, или в форме солей угольной кислоты.
25 Предпочтительно диоксид углерода присутствует в реакционной смеси в количестве, менее или равном 0,1% мас., предпочтительно 0,05% мас., более предпочтительно 0,01% мас.

Реакция данного изобретения может также проводиться в присутствии добавки, регулирующей рН. Обеспечение добавки, регулирующей рН, для реакции может определяться такими факторами, как тип используемого катализатора, и подается ли
30 диоксид углерода в каталитический слой. Например, если в качестве катализатора используется бикарбонатная форма анионообменной смолы, может быть желательно обеспечить количество добавки, регулирующей рН, в каталитическом слое. Такие добавки обычно содержат любые органические или неорганические основания, такие как алкиламины, пиридин, фосфаты щелочного металла, сульфаты щелочного
35 металла, карбонаты щелочного металла, гидроксид щелочного металла и их комбинации. «Основания», как использовано здесь, должны определяться как соединения, которые при введении в воду дают рН выше 7,0. Предпочтительно добавка, регулирующая рН, содержит гидроксид натрия (NaOH). Добавка, регулирующая рН, обеспечивается в количестве, достаточном для поддержания рН реакционной смеси на нижнем пределе около 5,0, более предпочтительно 5,5 и
40 наиболее предпочтительно 6,0. Для верхнего предела рН добавка, регулирующая рН, обеспечивается в количестве, достаточном для поддержания рН реакционной смеси ниже примерно 9,0, предпочтительно 8,0 и более предпочтительно 7,0. Под термином «рН реакционной смеси» понимается рН смеси, которая включает каждый из
45 компонентов, которые подаются в реактор.

Последующие примеры предусматриваются для иллюстрации настоящего изобретения и для показа некоторых преимуществ, которые достигаются при его использовании.

В примерах, которые приводятся далее, используемые ионообменные смолы представляют собой сшитые сополимеры стирола и дивинилбензола (ДВБ). Сшитые сополимеры приобретаются от подходящих изготовителей смолы и подвергаются затем обработке традиционной ионообменной технологией. Примеры некоторых изготовителей смолы включают Rohm & Haas, Dow, Lanxess (ранее Bayer), Purolite, Mitsubishi и Thermax.

Каждая из ионообменных смол, используемых в примерах ниже, представляет собой сильноосновную анионообменную смолу типа I (гелевого типа), которая находится в бикарбонатной форме.

В примерах количество ДВБ, используемое в сополимеризации, определяет сшивку в конечной ионообменной смоле. Это выражено как пропорция ДВБ в % [(масса ДВБ)/(масса всех мономеров) × 100]. ДВБ вызывает разветвление цепи в процессе полимеризации, образуя тонкую сетчатую структуру с разветвлением цепи. Увеличение количества ДВБ увеличивает количество тонкой сетки и разветвления цепи в ионообменной смоле.

Пример 1

Катализаторы (15 мл) испытывают при 100°C (температура рубашки) в трубчатом реакторе с поршневым потоком с питанием, имеющем массовое соотношение 8:1 вода: этиленоксид при скорости потока 2,0 мл/мин в варианте восходящего потока, причем данные, показанные в таблице 1 ниже, получены через 80 ч на потоке.

Катализатор	Сшивка ДВБ	Конверсия (%)	Селективность (%)
Катализатор А	2%	96,8	95,8
Катализатор В	7%	98,4	98,4
Катализатор С	7%	98,9	97,7

Данные, приведенные в таблице 1, показывают, что катализаторы на основе смолы по изобретению являются активными и селективными.

Пример 2

Катализаторы (15 мл) испытывают при 100°C (температура рубашки) в трубчатом реакторе с поршневым потоком с питанием, имеющем массовое соотношение 8:1 вода: этиленоксид при скорости потока 1,5 мл/мин в варианте восходящего потока, причем данные, показанные в таблице 2 ниже, получены через 80 ч на потоке.

Катализатор	Сшивка ДВБ	Конверсия (%)	Селективность (%)
Катализатор D	2%	99,3	88,8
Катализатор E	4%	99,7	98,3
Катализатор F	8%	99,9	98,4

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что катализаторы на основе смолы по изобретению являются активными и селективными.

Хотя настоящее изобретение, в частности, показано и описано по отношению к его предпочтительным вариантам, специалистам в данной области техники будет понятно, что вышеуказанные и другие изменения в формах и деталях могут быть сделаны без отступления от сущности и объема настоящего изобретения. Поэтому подразумевается, что настоящее изобретение не ограничивается точными формами и деталями, описанными и показанными, но определяется объемом прилагаемой формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ получения алкиленгликоля, включающий:
взаимодействие воды и алкиленоксида в, по меньшей мере, одном реакторе в
условиях образования алкиленгликоля, в котором указанный, по меньшей мере, один
5 реактор содержит катализатор, состоящий, по существу, из сильно основной
ионообменной смолы, содержащей полистирол, который сшит дивинилбензолом в
количестве примерно 2 до примерно 10 мас. %.

2. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола содержит четвертичные
10 аммониевые группы или четвертичные фосфониевые группы.

3. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола содержит анион
катализатора, причем указанным анионом катализатора является один из
бикарбонатного, карбоксилатного, бисульфатного, галогенидного, гидроксидного и
15 металлатного аниона.

4. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола содержит четвертичные
аммониевые группы, имеющие три металльные группы, связанные с атомом азота
каждой четвертичной аммониевой группы.

5. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола содержит четвертичные
20 аммониевые группы, имеющие две металльные группы и одну группу этилового
спирта, связанные с атомом азота каждой четвертичной аммониевой группы.

6. Способ по п.1, в котором указанная вода присутствует в мольном соотношении
питания вода:алкиленоксид, по меньшей мере, примерно 1,1, но не более 30.

7. Способ по п.1, в котором указанным алкиленоксидом является этиленоксид (ЕО,
25 ЭО), пропиленоксид (РО, ПО) или бутиленоксид (ВО, БО).

8. Способ по п.1, в котором указанным алкиленгликолем является
моноэтиленгликоль (МЕГ, МЭГ), монопропиленгликоль (МРГ, МПГ) или
монобутиленгликоль (МВГ, МБГ).

9. Способ по п.1, в котором указанным алкиленоксидом является этиленоксид и
30 указанным алкиленгликолем является моноэтиленгликоль.

10. Способ по п.1, в котором указанное взаимодействие осуществляют при
температуре от примерно 30°C до примерно 160°C.

11. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола имеет размер гранул
35 от более 0,2 мм до менее 1,5 мм.

12. Способ по п.1, в котором указанная ионообменная смола содержит полистирол,
который сшит дивинилбензолом в количестве от примерно 2 до примерно 7 мас. %.

40

45

50