

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033843**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.02

(21) Номер заявки
201890794

(22) Дата подачи заявки
2015.12.08

(51) Int. Cl. **C07C 29/10** (2006.01)
C07C 29/09 (2006.01)
C07C 29/80 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА МОНОМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(31) **201510644148.3**

(32) **2015.09.30**

(33) **CN**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/CN2015/096645**

(87) **WO 2017/054317 2017.04.06**

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

(72) Изобретатель:
**Ни Юмин, Чжу Вэньлян, Лю Юн, Лю
Хончао, Ши Лэй, Лю Чжунминь (CN)**

(74) Представитель:
**Ловцов С.В., Левчук Д.В., Вилесов
А.С., Коптева Т.В., Ясинский С.Я.
(RU)**

(56) CELIK F.E. et al. "Effect of Zeolite Framework Type and Si/Al Ratio on Dimethoxymethane Carbonylation", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 1, no. 270, 29 January 2010 (29.01.2010), ISSN: 0021-9517, page 186, and figure 1
CN-A-1918098
GB-A-2070002

(57) Настоящее изобретение обеспечивает способ получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля. Способ предусматривает пропускание свежего сырьевого материала, содержащего монометиловый эфир этиленгликоля и воду, через реакционную зону, загруженную твердым кислотным катализатором, для реакции при следующих условиях; разделение прореагировавшей смеси посредством системы разделения с получением целевого продукта - этиленгликоля, побочных продуктов, содержащих метанол, диметиловый эфир и производные на основе этиленгликоля, и непрореагировавшего сырьевого материала, содержащего монометиловый эфир этиленгликоля и воду; перемещение целевого продукта - этиленгликоля - в систему сбора продукта; и перемещение метилового спирта и диметилового эфира в побочных продуктах в систему сбора побочных продуктов; и после смешивания со свежими сырьевыми материалами, содержащими монометиловый эфир этиленгликоля и воду, производные на основе этиленгликоля в побочных продуктах и непрореагировавший сырьевой материал, содержащий монометиловый эфир этиленгликоля и воду, рециркулируют в реакционную зону для проведения получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля. Настоящее изобретение обеспечивает новый способ для осуществления получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля. И в способе катализатор имеет длительный срок службы и хорошую стабильность.

B1**033843****033843****B1**

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

В Китае этиленгликоль является важным химическим сырьевым материалом и стратегическим материалом, который используют для получения сложного полиэфира (который можно затем перерабатывать с получением терилена, PET-бутылок и тонких пленок), взрывчатых веществ, глиоксаля, а можно также использовать в качестве антифриза, пластификаторов, гидравлических жидкостей, растворителей и подобного. В 2009 г. часть импорта этиленгликоля составляла более 5,80 млн т. Ожидается, что в 2015 г. спрос на этиленгликоль в Китае будет достигать 11,20 млн т, тогда как производственные мощности будут составлять приблизительно 5 млн т, а разность спроса и предложения будет все еще составлять 6,20 млн т. Таким образом, существуют хорошие перспективы рынка для развития и применения новой технологии производства этиленгликоля в Китае. В международном масштабе этиленгликоль получают главным образом путем гидратации этиленоксида, который получают главным образом путем окисления этилена, полученного крекингом нефти. Учитывая, что современное состояние структуры энергоносителей в Китае изобилует углем, испытывает нехватку нефти и газа и цена сырой нефти сохраняется на высоком уровне в течение длительного времени, способ получения этиленгликоля из угля в качестве новой техники в углехимической промышленности является наиболее практичным выбором для углехимической промышленности в будущем, поскольку это может обеспечить национальную энергобезопасность и полное использование угольных запасов в Китае.

В настоящее время относительно отработанная технология в Китае представляет полный набор технологии, содержащей каталитический синтез в газовой фазе СО оксалатного сложного эфира и синтез каталитическим гидрированием этиленгликоля из оксалатного сложного эфира, разработанной Фуцзяньским институтом исследований структуры вещества Китайской академии науки. В начале декабря 2009 г. проект получения этиленгликоля из угля GEM Chemical Company, Тунляо, Внутренняя Монголия, с годовой производительностью 200000 т успешно прошел весь процесс на первой стадии проекта и дал кондиционный продукционный этиленгликоль, что являлось первым в мире промышленным демонстрационным устройством, заслуживающим внимание промышленности. Однако из-за относительно больших промышленных установок, высоких требований к чистоте промышленных газов, использования катализаторов на основе благородных металлов в процессе окислительного сочетания и использования азотных соединений с возможным загрязнением окружающей среды использование технологического процесса было ограничено в отношении экономической эффективности, мер по охране окружающей среды, энергосберегающих характеристик и дополнительного промышленного масштабного перехода.

В последнее время метилметоксиацетат в качестве важного органического промежуточного вещества стал привлекать широкое внимание. Его можно получать при помощи газофазного карбонилирования метилаля (Angew. Chem. Int. Ed, 2009, 48, 4813-4815). Метилметоксиацетат можно гидрировать с получением монометилового эфира этиленгликоля, а монометиловый эфир этиленгликоля можно гидролизовать с получением этиленгликоля. В документе CN 104119228 А вышеуказанная информация была только упомянута в разделе уровня техники, и в нем нет никакой информации о подробных стадиях и способе получения этиленгликоля гидролизом монометилового эфира этиленгликоля.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение нового способа получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля, который предусматривает

пропускание свежего сырьевого материала, содержащего монометиловый эфир этиленгликоля и воду, через реакционную зону, загруженную твердым кислотным катализатором, для реакции при следующих условиях; разделение прореагировавшей смеси посредством системы разделения с получением целевого продукта - этиленгликоля, побочных продуктов, содержащих метанол, диметиловый эфир и производные на основе этиленгликоля, и непрореагировавшего сырьевого материала, содержащего монометиловый эфир этиленгликоля и воду;

перемещение целевого продукта - этиленгликоля - в систему сбора продукта; и перемещение метилового спирта и диметилового эфира в побочных продуктах в систему сбора побочных продуктов; и после смешивания со свежими сырьевыми материалами, содержащими монометиловый эфир этиленгликоля и воду, производные на основе этиленгликоля в побочных продуктах и непрореагировавший сырьевой материал, содержащий монометиловый эфир этиленгликоля и воду, рециркулируют в реакционную зону для осуществления получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля;

причем твердый кислотный катализатор представляет собой один или два катализатора, выбранных из группы, состоящей из кислотных катализаторов на основе молекулярных сит и кислотных катализаторов на основе смол;

реакционная зона состоит из одного или нескольких реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно;

производные на основе этиленгликоля представляют собой одно или несколько производных, выбранных из группы, состоящей из диметилового эфира этиленгликоля, 1,4-диоксана, монометилового эфира диэтиленгликоля, диметилового эфира диэтиленгликоля, монометилового эфира триэтиленгликоля, диметилового эфира триэтиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля;

условия реакции следующие: температура реакции находится в диапазоне от 100 до 250°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,1 до 10 ч⁻¹.

Кислотное молекулярное сито имеет поровую структуру из 8-12-членных колец и 1-3-мерную систему поровых каналов; предпочтительно тип структуры кислотного молекулярного сита представляет собой один или несколько типов, выбранных из группы, состоящей из MWW, FER, MFI, MOR, FAU и BEA.

Кислотное молекулярное сито представляет собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита MCM-22, молекулярного сита ZSM-35, молекулярного сита ZSM-5, морденитового молекулярного сита, Y-молекулярного сита и β-молекулярного сита.

Атомное отношение Si к Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 2 до 80; предпочтительно Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50.

Кислотное молекулярное сито содержит металл, и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 15%, предпочтительно от 0,1 до 4%.

Металл представляет собой один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из щелочного металла, щелочноземельного металла и редкоземельного металла.

Кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит формующее средство, и массовая доля формующего средства находится в диапазоне от 1 до 40%; предпочтительно формующее средство представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

Кислотный катализатор на основе смолы представляет собой одну или несколько смол, выбранных из группы, состоящей из перфторированной сульфоновокислотной смолы Nafion и сильнокислотной катионообменной смолы.

Условия реакции указаны ниже: температура реакции находится в диапазоне от 140 до 200°C, давление реакции находится в диапазоне от 2 до 7 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,5 до 4 ч⁻¹.

Реактор представляет собой один или несколько реакторов, выбранных из группы, состоящей из корпусного реактора, реактора с неподвижным слоем катализатора, реактора с подвижным слоем катализатора или реактора с псевдоожиженным слоем катализатора.

Настоящее изобретение обеспечивает совершенно новый способ получения этиленгликоля, который можно использовать в качестве важного сегмента промышленного пути получения этиленгликоля путем карбонилирования, гидрирования и гидролиза метилметоксиацетата. Кроме того, в способе катализатор имеет длительный срок службы и хорошую стабильность.

Описание фигур

На чертеже представлена краткая блок-схема способа примера настоящего изобретения; где I представляет собой монометиловый эфир этиленгликоля в свежем сырьевом материале; II представляет собой воду в свежем сырьевом материале; III представляет собой целевой продукт - этиленгликоль, IV представляет собой метанол и диметиловый эфир в побочных продуктах; V и VI представляют собой соответственно монометиловый эфир этиленгликоля и воду в непрореагировавшем материале; а VII представляет собой производные на основе этиленгликоля в побочных продуктах.

Подробное описание варианта осуществления настоящего изобретения

В способе, обеспечиваемом настоящим изобретением, свежий сырьевой материал, содержащий монометиловый эфир этиленгликоля и воду, пропускают через реакционную зону (или реактор), загруженную твердым кислотным катализатором, проводя реакцию при некоторых условиях; и выгружаемый материал разделяют посредством системы разделения с получением целевого продукта - этиленгликоля, побочных продуктов, содержащих метанол, диметиловый эфир и производные на основе этиленгликоля, и непрореагировавшего сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и непрореагировавшего сырьевого материала - воды; и целевой продукт - этиленгликоль затем пропускают в систему сбора продукта, а побочные продукты, содержащие метиловый спирт и диметиловый эфир, затем пропускают в систему сбора побочных продуктов; и непрореагировавший сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля, непрореагировавший сырьевой материал - воду и производные на основе этиленгликоля в побочных продуктах затем рециркулируют в реакционную зону для проведения реакции после смешивания со свежими сырьевыми материалами, содержащими монометиловый эфир этиленгликоля и воду, для осуществления получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля.

В настоящем изобретении следующая реакция является основной реакцией, происходящей в реакционной зоне: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$; где целевой продукт представляет собой этиленгликоль, а побочный продукт представляет собой метанол. Кроме того, другие побочные реакции

могут происходить и давать производные на основе этиленгликоля, содержащие любое одно или несколько производных, выбранных из группы, состоящей из диметилового эфира этиленгликоля, 1,4-диоксана, монометилового эфира диэтиленгликоля, диметилового эфира диэтиленгликоля, монометилового эфира триэтиленгликоля, диметилового эфира триэтиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля.

Согласно настоящему изобретению поскольку непрореагировавшие сырьевые материалы можно рециркулировать, нет определенных пределов для мольных отношений монометилового эфира этиленгликоля и воды в свежем сырьевом материале, поступающем в реакционную зону. Однако согласно вышеуказанной реакции, когда реакционная система работает в установившемся режиме, мольное отношение монометилового эфира этиленгликоля к воде в свежем сырьевом материале предпочтительнее всего составляет 1:1. Следует отметить, что выражение "свежий сырьевой материал" указывается по сравнению с непрореагировавшим монометиловым эфиром этиленгликоля и водой от рециркуляции, выражение "можно использовать" взаимозаменяемо с выражениями "новые подаваемые сырьевые материалы" или "подаваемые извне сырьевые материалы".

В настоящем изобретении реакционная зона содержит по меньшей мере один реактор или реакционная зона состоит из множества реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно. Или зона реакции состоит из одного или нескольких реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно, а именно реакционная зона может представлять собой один или несколько реакторов. Предпочтительно в настоящем изобретении реактор выбран из корпусного реактора, реактора с неподвижным слоем катализатора, реактора с подвижным слоем катализатора или реактора с псевдоожиженным слоем катализатора, в котором можно проводить непрерывную реакцию. Например, краткая блок-схема способа показана на чертеже, и реакционная зона состоит из одного реактора из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора.

Система разделения, которую можно использовать в способе настоящего изобретения, представляет собой систему, известную в данной области техники, такую как ректификационные колонны, в которой можно использовать 2-4 ректификационные колонны для разделения целевого продукта - этиленгликоля, побочных продуктов - метанола, диметилового эфира и производных на основе этиленгликоля и непрореагировавшего сырьевого материала, содержащего монометиловый эфир этиленгликоля и воду. Затем подающий насос используют для перемещения целевого продукта - этиленгликоля в систему сбора продукта, а побочные продукты, содержащие метанол и диметиловый эфир, перемещают в систему сбора побочных продуктов. Затем подающий насос высокого давления используют для рециркуляции непрореагировавшего сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля, непрореагировавшего сырьевого материала - воды и побочного продукта - производных на основе этиленгликоля в реакционную зону для реакции после смешивания со свежими сырьевыми материалами, содержащими монометиловый эфир этиленгликоля и воду.

Система сбора продукта и система сбора побочных продуктов, которые можно использовать в способе настоящего изобретения, представляют такие, которые известны в данной области техники, такие как бункер для хранения и резервуар для хранения, которые обычно используют в данной области. В процессе фактического производства побочные продукты - метанол и диметиловый эфир - обычно непосредственно подают в находящийся выше по потоку реактор, такой как реактор получения метанола, в качестве сырьевого материала.

Предпочтительно в настоящем изобретении условия реакции являются такими, как указано ниже: температура реакции находится в диапазоне от 100 до 250°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,1 до 10 ч⁻¹. Более предпочтительно условия реакции являются такими, как указано ниже: температура реакции находится в диапазоне от 140 до 200°C, давление реакции находится в диапазоне от 2 до 7 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,5 до 4,0 ч⁻¹.

Предпочтительно в настоящем изобретении твердый кислотный катализатор представляет собой один или два катализатора, выбранных из группы, состоящей из кислотных катализаторов на основе молекулярных сит и кислотных катализаторов на основе смол; более предпочтительно кислотное молекулярное сито имеет поровую структуру из 8-12-членных колец и 1-3-мерную систему поровых каналов; также более предпочтительно поровая структура из 8-12-членных колец означает, что отверстие поры молекулярного сита представляет собой кольцо, состоящее из 8-12 атомов Т, которые взаимосвязаны друг с другом при помощи Т-О-Т, где атомы Т представляют собой атомы Si или Al.

Предпочтительно в настоящем изобретении тип структуры кислотного молекулярного сита представляет собой один или несколько типов, выбранных из группы, состоящей из MWW, FER, MFI, MOR, FAU и BEA.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотное молекулярное сито представляет собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита MCM-22, молекулярного сита ZSM-35, молекулярного сита ZSM-5, морденитового молекулярного сита, Y-молекулярного сита и β-молекулярного сита.

Предпочтительно в настоящем изобретении атомное отношение Si к Al в кислотном молекулярном

сита Si/Al находится в диапазоне от 2 до 80; более предпочтительно атомное отношение Si к Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотное молекулярное сито содержит металл, и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 15%; предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 4%.

Предпочтительно в настоящем изобретении металл представляет собой один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из щелочного металла, щелочноземельного металла и редкоземельного металла; где щелочной металл включает литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и подобные; щелочноземельный металл включает бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и подобные; редкоземельный металл включает скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu) и подобные.

Предпочтительно в настоящем изобретении металл вводят в кислотное молекулярное сито при помощи одного или нескольких способов, выбранных из группы, состоящей из синтеза *in situ*, пропитки и ионного обмена. В настоящем изобретении металл присутствует в виде ионов на ионообменных сайтах или присутствует в виде оксидов металлов в канале или на поверхности молекулярного сита.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотное молекулярное сито относится к молекулярному ситу H-типа или молекулярному ситу H-типа, модифицированному металлом.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотное молекулярное сито подвергается дополнительной обработке обескремниванием или деалюминированием или не подвергается ей. Где дополнительная обработка обескремниванием представляет собой обработку щелочным раствором. Обычно используемые щелочные растворы включают водные растворы гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида аммония, карбоната натрия и бикарбоната натрия. Дополнительная обработка деалюминированием представляет собой обработку раствором кислоты или обработку паром. Обычно используемые растворы кислоты включают водные растворы соляной кислоты, азотной кислоты, щавелевой кислоты, лимонной кислоты и уксусной кислоты. Обработка паром обычно проводится при температуре обработки в диапазоне от 400 до 700°C.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотное молекулярное сито может содержать одну или несколько структур, выбранных из группы, состоящей из микрометровой структуры, нанометровой структуры, микропористой структуры и мезопористой структуры.

Предпочтительно в настоящем изобретении массовая доля формующего средства, содержащегося в кислотном катализаторе на основе молекулярного сита, находится в диапазоне от 1 до 40%. Более предпочтительно формующее средство, содержащееся в кислотном катализаторе на основе молекулярного сита, представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

Предпочтительно в настоящем изобретении кислотный катализатор на основе смолы представляет собой одну или несколько смол, выбранных из группы, состоящей из перфторированной сульфоновокислотной смолы Nafion и сильнокислотной катионообменной смолы; причем сильнокислотную катионообменную смолу получают сульфонированием серной кислотой и модификацией любыми материалами, выбранными из F, Cl и Br, сополимера стирола и дивинилбензола.

Примеры

Настоящее изобретение также показано далее в комбинации с конкретными примерами. Следует понимать, что эти примеры используются только для иллюстрации настоящего изобретения, а не для ограничения его объема.

Если не указано другое, сырьевой материал и катализатор, используемые в примерах настоящего изобретения, коммерчески закупаются и используются как есть.

Получение катализатора

Молекулярное сито Na-типа и смолу, используемые в следующих примерах, коммерчески закупают и использовали как есть.

Пример 1.

Молекулярное сито MCM-22 Na-типа (Si/Al=5) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением морденита аммонийного типа. Затем морденит аммонийного типа прокачивали при 500°C в течение 4 ч с получением молекулярного сита MCM-22 H-типа. Молекулярное сито MCM-22 H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора A.

Пример 2.

Молекулярное сито ZSM-35 Na-типа (Si/Al=30) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением молекулярного сита ZSM-35 аммонийного типа. Затем молекулярное сито ZSM-35 аммонийного типа прокачивали при 500°C в течение 4 ч с получением молекулярного сита ZSM-35 H-типа. Молекулярное сито ZSM-35 H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора B.

Пример 3.

Молекулярное сито ZSM-5 Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=50$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Затем молекулярное сито ZSM-35 аммонийного типа прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением молекулярного сита ZSM-35 H-типа. Молекулярное сито ZSM-5 H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора C.

Пример 4.

Морденитовое молекулярное сито Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=30$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением морденитового молекулярного сита аммонийного типа. Затем морденитовое молекулярное сито аммонийного типа прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением морденитового молекулярного сита H-типа. Морденитовое молекулярное сито H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора D.

Пример 5.

Y-молекулярное сито Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=2$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением Y-молекулярного сита аммонийного типа. Затем Y-молекулярное сито аммонийного типа прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением Y-молекулярного сита H-типа. Y-молекулярное сито H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора E.

Пример 6.

β -молекулярное сито Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=80$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением β -молекулярного сита аммонийного типа. Затем β -молекулярное сито аммонийного типа прокаливали при 500°C в течение 4 ч с получением β -молекулярного сита H-типа. β -молекулярное сито H-типа затем прессовали, измельчали, просеивали до 5-10 меш и использовали в качестве катализатора F.

Пример 7.

Молекулярное сито ZSM-5 Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=50$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением молекулярного сита ZSM-5 аммонийного типа. Молекулярное сито ZSM-5 аммонийного типа пропитывали эквивалентным объемом водного раствора нитрата лантана, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. И после сушки и прокаливания при 500°C в атмосфере воздуха в течение 4 ч получали образец молекулярного сита ZSM-5 H-типа, содержащего 1% лантана (массовая доля). Затем образец экструдировали с 20% оксида алюминия с получением стречневидного кислотного молекулярного сита ZSM-5, содержащего лантан, с Ф 3 мм×3 мм, которое использовали в качестве катализатора G.

Пример 8.

β -молекулярное сито Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=80$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением β -молекулярного сита аммонийного типа. β -молекулярное сито аммонийного типа пропитывали эквивалентным объемом водного раствора нитрата кальция, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. И после сушки и прокаливания при 500°C в атмосфере воздуха в течение 4 ч получали образец β -молекулярного сита H-типа, содержащего 1% кальция (массовая доля). Затем образец экструдировали с 20% оксида алюминия с получением стречневидного кислотного β -молекулярного сита, содержащего кальций, с Ф 3 мм×3 мм, которое использовали в качестве катализатора H.

Пример 9.

Y-молекулярное сито Na-типа ($\text{Si}/\text{Al}=2$) обменивали с 0,8 моль/л водного раствора нитрата аммония при 80°C три раза с получением Y-молекулярного сита аммонийного типа. Y-молекулярное сито аммонийного типа пропитывали эквивалентным объемом водного раствора нитрата цезия, затем выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч. И после сушки и прокаливания при 500°C в атмосфере воздуха в течение 4 ч получали образец Y-молекулярного сита H-типа, содержащего 0,5% цезия (массовая доля). Затем образец экструдировали с 20% оксида алюминия с получением стречневидного кислотного Y-молекулярного сита, содержащего цезий, с Ф 3 мм×3 мм, которое использовали в качестве катализатора I.

Пример 10.

Макропористую сильнокислотную катионообменную смолу D005 (производимая Mingzhu special resin Co.Ltd, Даньдун) погружали в 0,1 моль/л водный раствор серной кислоты на 4 ч при комнатной температуре и после фильтрования и сушки при 100°C получали кислотную смолу, которую использовали в качестве катализатора J.

Пример 11.

Перфторированную сульфоновокислотную смолу Nafion (производимую E.I.Du Pont Company) погружали в 0,1 моль/л водный раствор серной кислоты на 4 ч при комнатной температуре и после фильтрования и сушки при 100°C получали кислотную смолу, которую использовали в качестве катализатора K.

Получение этиленгликоля и тестирование работы катализатора

Пример 12.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора А загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем реактора заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 140°C, а давление реакции составляло 2 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 20 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 2,0 ч⁻¹. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 4,7 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 10 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 7,1 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 1,2 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,03 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 16,3 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 8,2 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 13.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора В загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 200°C, а давление реакции составляло 7 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 40 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 4,0 ч⁻¹. И расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 9,5 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 15 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 10 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 1,0 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 32,6 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 16,6 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/час. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 14.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора С загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 250°C, а давление реакции составляло 0,5 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 1 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 0,1 ч⁻¹. И расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 0,24 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 4 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 3 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных про-

дуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч и расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 0,82 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 0,40 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 15.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора D загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 100°C, а давление реакции составляло 10 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 5 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 0,5 ч⁻¹. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 1,18 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 5 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 4 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,4 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,05 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,03 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 4,08 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 2,0 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 16.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора E загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 250°C, а давление реакции составляло 10 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 100 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 10 ч⁻¹. И расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 23,7 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 50 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 100 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 4,0 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 1,3 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,8 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,3 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 81,6 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 42,0 кг/ч, расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,2 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 17.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора F загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 220°C, а давление реакции составляло 3 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 50 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом

материале составляла 5 ч^{-1} . Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял $11,8 \text{ кг/ч}$. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 20 кг/ч , расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 70 кг/ч , расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $2,0 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,3 \text{ кг/ч}$, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,4 \text{ кг/ч}$, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,2 \text{ кг/ч}$, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,2 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,2 \text{ кг/ч}$, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,1 \text{ кг/ч}$. Расход продукта - этиленгликоля - составлял $4,08 \text{ кг/ч}$, расход побочного продукта - метанола - составлял $20,9 \text{ кг/ч}$, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял $0,2 \text{ кг/ч}$. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 18.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора G загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. Температура реакции в реакторе составляла 160°C , а давление реакции составляло 2 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 20 кг/ч , а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла $2,0 \text{ ч}^{-1}$. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял $4,7 \text{ кг/ч}$. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 9 кг/ч , расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 6 кг/ч , расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $1,1 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,2 \text{ кг/ч}$, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,2 \text{ кг/ч}$, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,03 \text{ кг/ч}$, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,01 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,01 \text{ кг/ч}$, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,01 \text{ кг/ч}$. Расход продукта - этиленгликоля - составлял $16,3 \text{ кг/ч}$, расход побочного продукта - метанола - составлял $8,2 \text{ кг/ч}$, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял $0,1 \text{ кг/ч}$. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 19.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора H загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. В реакторе температура реакции составляла 170°C , а давление реакции составляло 3 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 20 кг/ч , а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла $2,0 \text{ ч}^{-1}$. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял $4,7 \text{ кг/ч}$. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял $8,8 \text{ кг/ч}$, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял $5,7 \text{ кг/ч}$, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $1,0 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,3 \text{ кг/ч}$, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,3 \text{ кг/ч}$, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,04 \text{ кг/ч}$, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,02 \text{ кг/ч}$, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,01 \text{ кг/ч}$, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял $0,01 \text{ кг/ч}$. Расход продукта - этиленгликоля - составлял $16,2 \text{ кг/ч}$, расход побочного продукта - метанола - составлял $8,1 \text{ кг/ч}$, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял $0,2 \text{ кг/ч}$. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 20.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора I загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. В реакторе температура реакции составляла 180°C, а давление реакции составляло 3 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 50 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 5 ч⁻¹. И расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 11,8 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 18 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 60 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 1,7 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,3 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,4 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 40,8 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 20,9 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,2 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 21.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора J загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. В реакторе температура реакции составляла 120°C, а давление реакции составляло 6 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 30 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 3,0 ч⁻¹. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 7,1 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 11 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 8 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,7 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,02 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 24,4 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 12,5 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Пример 22.

Согласно технологической схеме, показанной на фиг. 1, 10 кг катализатора K загружали в реактор из нержавеющей стали с неподвижным слоем катализатора, имеющий внутренний диаметр 20 см и высоту 60 см. Для снижения мертвого объема и получения равномерного распределения жидкости некаталитический объем в реакторе заполняли кварцевым песком. В реакторе температура реакции составляла 125°C, а давление реакции составляло 1 МПа, и, когда реакционная система работала в установившемся режиме, расход сырья - монометилового эфира этиленгликоля - в свежем сырьевом материале составлял 15 кг/ч, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале составляла 1,5 ч⁻¹. Расход сырья - воды - в свежем сырьевом материале составлял 3,6 кг/ч. Выгружаемый материал реакции разделяли при помощи системы разделения, главным образом состоящей из четырех ректификационных колонн. Расход монометилового эфира этиленгликоля в рециркулируемом сырьевом материале составлял 2,0 кг/ч, расход воды в рециркулируемом сырьевом материале составлял 3,5 кг/ч, расход диметилового эфира этиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,4 кг/ч, расход монометилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,2 кг/ч, расход диметилового эфира диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,1 кг/ч, расход диэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял

0,04 кг/ч, расход 1,4-диоксана в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, расход монометилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч, а расход диметилового эфира триэтиленгликоля в рециркулируемых побочных продуктах составлял 0,01 кг/ч. Расход продукта - этиленгликоля - составлял 12,2 кг/ч, расход побочного продукта - метанола - составлял 6,2 кг/ч, а расход побочного продукта - диметилового эфира - составлял 0,1 кг/ч. Каталитические характеристики катализатора, по существу, остаются неизменными после работы в течение 2000 ч при установившемся режиме.

Настоящее изобретение было описано подробно выше, но настоящее изобретение не ограничено конкретными вариантами осуществления, описанными в данном тексте. Специалисты в данной области техники поймут, что другие изменения и модификации можно сделать без отклонения от объема настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения ограничен приложенной формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля, который предусматривает

пропускание свежего сырьевого материала, содержащего монометилэфир этиленгликоля и воду, через реакционную зону, загруженную твердым кислотным катализатором; разделение прореагировавшей смеси посредством системы разделения с получением целевого продукта - этиленгликоля, побочных продуктов, содержащих метанол, диметилэфир и производные на основе этиленгликоля, и непрореагировавшего сырьевого материала, содержащего монометилэфир этиленгликоля и воду;

перемещение целевого продукта - этиленгликоля - в систему сбора продукта; и перемещение метилового спирта и диметилового эфира в систему сбора побочных продуктов; и после смешивания со свежими сырьевыми материалами, содержащими монометилэфир этиленгликоля и воду, рециркуляцию производных на основе этиленгликоля и непрореагировавшего сырьевого материала, содержащего монометилэфир этиленгликоля и воду, рециркулируют в реакционную зону для осуществления получения этиленгликоля путем гидролиза монометилового эфира этиленгликоля;

причем твердый кислотный катализатор представляет собой один или два катализатора, выбранных из группы, состоящей из кислотных катализаторов на основе молекулярных сит и кислотных катализаторов на основе смол;

реакционная зона состоит из одного или нескольких реакторов, которые соединены последовательно и/или параллельно;

производные на основе этиленгликоля представляют собой одно или несколько производных, выбранных из группы, состоящей из диметилового эфира этиленгликоля, 1,4-диоксана, монометилового эфира диэтиленгликоля, диметилового эфира диэтиленгликоля, монометилового эфира триэтиленгликоля, диметилового эфира триэтиленгликоля, диэтиленгликоля и триэтиленгликоля;

условия реакции являются следующими: температура реакции находится в диапазоне от 100 до 250°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 10 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,1 до 10 ч⁻¹.

2. Способ по п.1, в котором кислотное молекулярное сито имеет поровую структуру из 8-12-членного кольца и 1-3-мерную систему поровых каналов; предпочтительно тип структуры кислотного молекулярного сита представляет собой один или несколько типов, выбранных из группы, состоящей из MWW, FER, MFI, MOR, FAU и BEA.

3. Способ по п.2, в котором кислотное молекулярное сито представляет собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита MCM-22, молекулярного сита ZSM-35, молекулярного сита ZSM-5, морденитового молекулярного сита, Y-молекулярного сита и β-молекулярного сита.

4. Способ по п.1, в котором атомное отношение Si к Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 2 до 80; предпочтительно атомное отношение Si к Al в кислотном молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50.

5. Способ по п.1, в котором кислотное молекулярное сито содержит металл и массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 15%; предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 4%.

6. Способ по п.5, в котором металл представляет собой один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из щелочного металла, щелочноземельного металла и редкоземельного металла.

7. Способ по п.1, в котором кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит формующее средство и массовая доля формующего средства находится в диапазоне от 1 до 40%; предпочтительно формующее средство представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, оксида кремния и каолина.

8. Способ по п.1, в котором кислотный катализатор на основе смолы представляет собой одну или несколько смол, выбранных из группы, состоящей из перфторированной сульфоновокислотной смолы Nafion и сильнокислотной катионообменной смолы.

9. Способ по п.1, в котором температура реакции находится в диапазоне от 140 до 200°C, давление реакции находится в диапазоне от 2 до 7 МПа, а среднечасовая объемная скорость монометилового эфира этиленгликоля в свежем сырьевом материале находится в диапазоне от 0,5 до 4 ч⁻¹.

10. Способ по п.1, в котором реактор представляет собой один или несколько реакторов, выбранных из группы, состоящей из корпусного реактора, реактора с неподвижным слоем катализатора, реактора с подвижным слоем катализатора или реактора с псевдоожиженным слоем катализатора.

