

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036494**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.11.17**

**(21)** Номер заявки  
**201890795**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2015.12.11**

**(51)** Int. Cl. **C07C 41/14** (2006.01)  
**C07C 41/01** (2006.01)  
**C07C 43/10** (2006.01)  
**C07C 29/10** (2006.01)  
**C07C 31/20** (2006.01)

---

**(54) СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИКОЛЯ И  
СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ МОНОМЕТИЛОВОГО ЭФИРА  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

---

**(31)** 201510639716.0

**(32)** 2015.09.30

**(33)** CN

**(43)** 2018.08.31

**(86)** PCT/CN2015/097160

**(87)** WO 2017/054321 2017.04.06

**(56)** JP-A-S60120829  
JP-A-S60120829  
CN-A-104250206  
CN-A-1184461  
CN-A-1762947  
US-A1-2004044253  
JP-A-S6011438

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

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

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

---

**(57)** Изобретение обеспечивает способ прямого получения диметилового эфира гликоля и совместного получения этиленгликоля из монометилового эфира этиленгликоля. Более конкретно, способ предусматривает пропускание сырья, содержащего сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля и газ-носитель, через реактор, загруженный твердым кислотным катализатором, с получением диметилового эфира гликоля и этиленгликоля при температуре реакции в диапазоне от 40 до 150°C и под давлением реакции в диапазоне от 0,1 до 15,0 МПа; причем газ-носитель представляет собой необязательный неактивный газ; а сырье содержит воду, объемная концентрация которой в сырье находится в диапазоне от 0 до 95%; и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,05 до 5,0 ч<sup>-1</sup>; и объемная концентрация сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - в сырье находится в диапазоне от 1 до 100%; а объемная концентрация газ-носителя в сырье находится в диапазоне от 0 до 99%. В способе изобретения, используя твердую кислоту в качестве катализатора и монометиловый эфир этиленгликоля в качестве сырьевого материала при низкотемпературных условиях, диметиловый эфир гликоля и этиленгликоль получают непосредственно с высокой селективностью; кроме того, происходит незначительное образование или отсутствие образования побочного продукта - 1,4-диоксана, который вызывает загрязнение окружающей среды и вреден для организмов человека или животных.

---

**036494**  
**B1**

**036494**  
**B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области химии и химической технологии, в частности изобретение относится к способу прямого получения диметилового эфира гликоля и совместного получения этиленгликоля из монометилового эфира этиленгликоля.

### Предшествующий уровень техники изобретения

Диметиловый эфир этиленгликоля, а именно 1,2-диметоксиэтан (DME), представляет собой бесцветную и прозрачную жидкость с эфирным запахом при нормальной температуре. Он представляет собой апротонный полярный растворитель с превосходными свойствами, который имеет относительно стабильную природу, сложно вовлекается в реакцию и является смешиваемым с водой и большинством спиртов, кетонов и сложных эфиров с низким содержанием углерода (C1-C6) в любых отношениях. Он также имеет относительно сильную растворяющую способность для соединений щелочных металлов. Таким образом, он может быть идеальным растворителем для многих реакций органического синтеза. В то же время его также широко используют в качестве очищающего средства, используют в качестве добавки для печатания и окрашивания ткани, типографских красок и топлива. Его также используют для синтеза органических соединений, медицинских промежуточных веществ и удобного.

Описанные способы получения диметилового эфира этиленгликоля главным образом включают:

(1) процесс реакции 1,2-дихлорэтана с метанолом раскрыт в документе US 3699174, в котором металлы или оксиды металлов групп I-V и некоторые переходные металлы групп VI-VIII соответственно, используют в качестве катализатора, и основные продукты представляют собой диметиловый эфир этиленгликоля и метилэтиловый эфир, причем процентная конверсия сырьевого материала - 1,2-дихлорэтана - составляет 50%, а селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля составляет 24,6%, а селективность к дихлорметилэтиловому эфиру составляет 46,9%. Этот процесс дает много побочных продуктов, и выход продуктов не сильно высокий; причем селективность к 1,4-диоксану составляет более 20%;

(2) процесс реакции окислительного сочетания диметилового эфира раскрыт в патенте Японии № 60-12089, в котором диметиловый эфир непосредственно окисляется на поверхности катализатора с получением диметилового эфира этиленгликоля. Однако поскольку кислород добавляли в реакционную систему, и диметиловый эфир и продукт - диметиловый эфир этиленгликоля - оба являются горючими веществами, существуют опасности в процессе этого пути;

(3) реакция между диметиловым эфиром и этиленоксидом раскрыта в документе US 4146736, в которой используют твердый кислотный катализатор, и процентная конверсия сырьевого материала - этиленоксида - составляет около 100%, а селективность к продукту - диметиловому эфиру этиленгликоля - составляет около 65-70%, селективность к диметиловому эфиру диэтиленгликоля составляет 15-20%, сумма селективностей к диметиловому эфиру три-, тетра-, пентаэтиленгликоля составляет около 10%, а селективность к 1,4-диоксану составляет 5-7%. Однако существует относительно много побочных продуктов в этой реакции, и образуется относительно много 1,4-диоксана;

(4) в патенте Японии № 55-104221 был раскрыт способ получения диметилового эфира этиленгликоля путем реакции дегидратации между метанолом и этиленгликолем или монометиловым эфиром этиленгликоля при температуре реакции 200-300°C, причем селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля в продуктах составляет 25%, а селективность к диметиловому эфиру диэтиленгликоля составляет 8%, селективность к монометиловому эфиру диэтиленгликоля составляет 15%, и в этом процессе также образуется 1,4-диоксан;

(5) в документе US 4321413 был раскрыт способ получения диметилового эфира этиленгликоля при температуре реакции 180°C, используя монометиловый эфир этиленгликоля и диметиловый эфир в качестве сырьевых материалов, причем процентная конверсия сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - составляет 55,4%, а селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля в продукте составляет 62,4%, селективность к 1,4-диоксану составляет 20%, а селективность к диметиловому эфиру диэтиленгликоля составляет 16,5%;

(6) в документе CN 104250206 A был раскрыт способ получения эфира этиленгликоля, причем этиленгликоль и жирный спирт с низким содержанием углерода используют для получения эфира этиленгликоля в присутствии кислотного катализатора, и используемый твердый кислотный катализатор представляет собой молекулярное сито или цеолит, температура реакции составляет 20-250°C, а давление реакции составляет 0,1-10 МПа.

В способах получения диметилового эфира этиленгликоля, раскрытых выше, или множество реагентов используется в качестве сырьевых материалов, что приводит к сложному процессу реакции и сложным побочным продуктам, или условия реакции слишком жесткие, такие как высокая температура реакции. Кроме того, во всех этих способах присутствует побочный продукт - 1,4-диоксан. Кроме того, когда побочный продукт растворяется в сточной воде, его будет сложно удалить при помощи физических способов разделения, и побочный продукт тяжело биоразлагается в природе. В то же время побочный продукт может поступать в организмы человека или животных посредством вдыхания, проглатывания или поглощения кожей. Когда он накапливается, он будет наносить вред организмам человека или животных, поскольку он не может быть метаболически выведен.

### Краткое раскрытие изобретения

Для преодоления одного или всех вышеуказанных недостатков целью настоящего изобретения является обеспечение способа прямого получения диметилового эфира гликоля и совместного получения этиленгликоля с относительно высокой селективностью, в котором исходный материал прост, в то же время при реакции происходит незначительное образование или отсутствие образования побочного продукта - 1,4-диоксана, который вызывает загрязнение окружающей среды и вреден для организмов человека или животных.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ прямого получения диметилового эфира гликоля и совместного получения этиленгликоля из монометилового эфира этиленгликоля, который предусматривает пропускание сырья, содержащего сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля и газ-носитель, через реактор, загруженный твердым кислотным катализатором, с получением диметилового эфира гликоля и этиленгликоля при температуре реакции в диапазоне от 40 до 150°C и под давлением реакции в диапазоне от 0,1 до 15,0 МПа; причем газ-носитель представляет собой необязательный неактивный газ; а сырье содержит воду, объемная концентрация которой в сырье находится в диапазоне от 0 до 95%; и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,05 до 5,0 ч<sup>-1</sup>; и объемная концентрация сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - в сырье находится в диапазоне от 1 до 100%; а объемная концентрация газа-носителя в сырье находится в диапазоне от 0 до 99%.

В предпочтительном варианте осуществления воду вводят добавлением в монометиловый эфир этиленгликоля.

В предпочтительном варианте осуществления твердый кислотный катализатор представляет собой кислотный катализатор на основе молекулярного сита или кислотный катализатор на основе смолы; предпочтительно тип структуры кислотного молекулярного сита представляет собой MWW, FER, MFI, MOR, FAU или BEA.

В предпочтительном варианте осуществления кислотное молекулярное сито представляет собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита MCM-22, феррьеритового молекулярного сита, молекулярного сита ZSM-5, морденитового молекулярного сита, Y-молекулярного сита и P-молекулярного сита.

В предпочтительном варианте осуществления атомное отношение Si к Al в молекулярном сите MCM-22 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в феррьеритовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в молекулярном сите ZSM-5 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в морденитовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50; атомное отношение Si к Al в молекулярном сите на основе Y-цеолита Si/Al находится в диапазоне от 3 до 50; а атомное отношение Si к Al в β-молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100.

В предпочтительном варианте осуществления кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из щелочного металла, щелочноземельного металла и редкоземельного металла; а массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 10%; предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 4%; и кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит одно или несколько связующих, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия и оксида кремния, и массовая доля связующего находится в диапазоне от 1 до 40%.

В предпочтительном варианте осуществления кислотный катализатор на основе смолы представляет собой одну или несколько смол, выбранных из группы, состоящей из бензолсульфоновокислотной смолы, пара-толуолсульфоновокислотной смолы, перфторсульфоновокислотной смолы и сильнокислотной катионообменной смолы; предпочтительно кислотный катализатор на основе смолы представляет собой перфторсульфоновокислотную смолу Nafion.

В предпочтительном варианте осуществления температура реакции находится в диапазоне от 50 до 150°C, а давление реакции находится в диапазоне от 3,0 до 8,0 МПа, и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,3 до 2,0 ч<sup>-1</sup>.

В предпочтительном варианте осуществления неактивный газ представляет собой один или несколько газов, выбранных из группы, состоящей из азота, гелия и аргона, и объемная концентрация газа-носителя в сырье находится в диапазоне от 1 до 99%.

В предпочтительном варианте осуществления реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем катализатора или корпусной реактор.

В способе настоящего изобретения, используя твердую кислоту в качестве катализатора и монометилового эфира этиленгликоля в качестве сырьевого материала при низкотемпературных условиях, диметиловый эфир гликоля и этиленгликоль получают прямо с высокой селективностью. Продукт простой, и в способе существует меньше побочных реакций, селективность к целевым продуктам - диметиловому эфиру этиленгликоля и этиленгликолю - может достигать 50% теоретического значения. Кроме того, происходит незначительное образование или отсутствие образования побочного продукта - 1,4-диоксана,

который вызывает загрязнение окружающей среды и вреден для организмов человека или животных.

#### Подробное описание варианта осуществления изобретения

Изобретение обеспечивает способ прямого и эффективного получения диметилового эфира гликоля и совместного получения этиленгликоля из монометилового эфира этиленгликоля при низкотемпературных условиях на твердом кислотном катализаторе. Более конкретно, способ настоящего изобретения предусматривает пропускание сырья, содержащего сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля и газ-носитель, через реактор, загруженный твердым кислотным катализатором, с получением диметилового эфира гликоля и этиленгликоля при температуре реакции в диапазоне от 40 до 150°C и под давлением реакции в диапазоне от 0,1 до 15,0 МПа; причем газ-носитель представляет собой необязательный неактивный газ; а сырье содержит воду, объемная концентрация которой в сырье находится в диапазоне от 0 до 95%; и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,05 до 5,0 ч<sup>-1</sup>; и объемная концентрация сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - в сырье находится в диапазоне от 1 до 100%; а объемная концентрация газа-носителя в сырье находится в диапазоне от 0 до 99%.

В настоящем изобретении, если не указано иное, все вышеуказанные объемные концентрации сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля, газа-носителя и воды указаны в пересчете на их общий объем, находящийся в реакционной системе. Например, когда только сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - находится в реакционной системе, объемная концентрация монометилового эфира этиленгликоля будет составлять 100%; хотя, когда в реакционной системе находятся сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля и газ-носитель, каждая их объемная концентрация указана в пересчете на общий объем монометилового эфира этиленгликоля и газа-носителя; а когда в реакционной системе находятся сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля, газ-носитель и вода, каждая их объемная концентрация указана в пересчете на общий объем монометилового эфира этиленгликоля, газа-носителя и воды.

В настоящем изобретении способы подачи сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - могут быть следующими.

Первый способ является таким, в котором нет газа-носителя, сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - в жидком состоянии непосредственно закачивают в реактор, такой как реактор с неподвижным слоем катализатора, используя подающий насос, такой как насос с постоянной производительностью, с некоторым расходом, таким как расход в диапазоне от 0,1 до 10 мл/мин, для обеспечения процесса подачи.

Второй способ является таким, в котором есть газ-носитель, насыщенный пар монометилового эфира этиленгликоля переносится неактивным газом, выступающим в качестве газа-носителя, таким как N<sub>2</sub>, в реактор с неподвижным слоем катализатора при различных температурах водяной бани (40-80°C). Предпочтительно расход газа-носителя находится в диапазоне от 10 до 50 мл/мин. Моль сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля, поступающего в реактор в единицу времени, можно рассчитать исходя из давления насыщенного пара и расхода N<sub>2</sub>. Способ расчета давления насыщенного пара сырьевого материала - диметилового эфира этиленгликоля - при различных температурах показан далее

$$\ln(p_1^*/p_2^*) = -\Delta \text{Var}H_m / 8,3145 \times (1/T_1 - 1/T_2),$$

где  $p_1^*$  и  $p_2^*$ , соответственно, представляют давления насыщенного пара сырьевого материала - диметилового эфира этиленгликоля - при различных температурах;

$\Delta \text{Var}H_m$  представляет молярную энтальпию испарения монометилового эфира этиленгликоля (39,48 кДж/моль);

$T_1$  и  $T_2$ , соответственно, представляют различные температуры (единица измерения - К);

давление насыщенного пара при 253К составляет 3,968 кПа, и, таким образом, давление насыщенного пара сырьевого материала - диметилового эфира этиленгликоля - при любой температуре можно рассчитать.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет собой кислотный катализатор на основе молекулярного сита или кислотный катализатор на основе смолы; более предпочтительно тип структуры кислотного молекулярного сита представляет собой MWW, FER, MFI, MOR, FAU или BEA.

Кроме того, предпочтительно, чтобы кислотное молекулярное сито, используемое в настоящем изобретении, представляло собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из молекулярного сита MCM-22, феррьеритового молекулярного сита, молекулярного сита ZSM-5, морденитового молекулярного сита, Y-молекулярного сита и  $\beta$ -молекулярного сита.

Предпочтительно в настоящем изобретении атомное отношение Si к Al в молекулярном сите MCM-22 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в феррьеритовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в молекулярном сите ZSM-5 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100; атомное отношение Si к Al в морденитовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50; атомное отношение Si к Al в Y-молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 3 до 50; а атомное отношение Si к Al в  $\beta$ -молекулярном сите Si/Al находится в диа-

пазоне от 5 до 100.

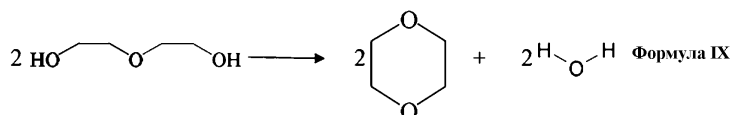
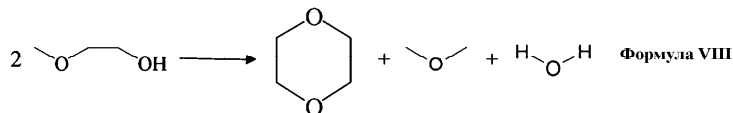
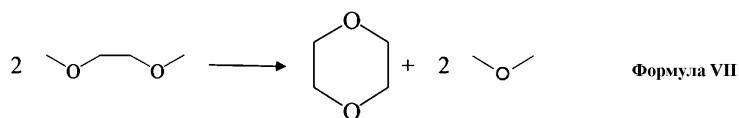
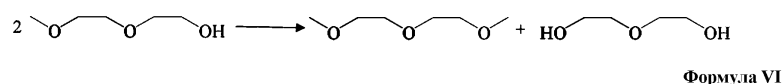
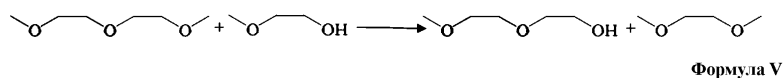
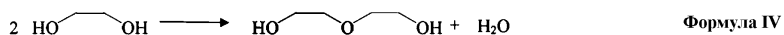
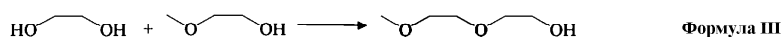
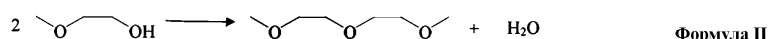
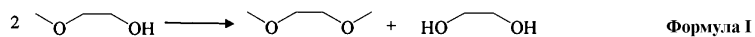
Предпочтительно в настоящем изобретении кислотный катализатор на основе смолы может представлять собой любую смолу, содержащую сульфоновокислотную функциональную группу, такую как бензолсульфоновокислотная смола, пара-толуолсульфоновокислотная смола, перфторсульфоновокислотная смола; более предпочтительно кислотный катализатор на основе смолы представляет собой одну или несколько смол, выбранных из группы, состоящей из перфторсульфоновокислотной смолы Nafion и сильнокислотной катионообменной смолы.

Предпочтительно в настоящем изобретении температура реакции находится в диапазоне от 50 до 150°C; более предпочтительно температура реакции находится в диапазоне от 80 до 150°C; а давление реакции находится в диапазоне от 3 до 8 МПа, а среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,3 до 2,0 ч<sup>-1</sup>.

Предпочтительно в настоящем изобретении газ-носитель представляет собой один газ или смешанный газ, содержащий больше газов, выбранных из группы, состоящей из азота, гелия и аргона; более предпочтительно среднечасовая объемная скорость газа-носителя находится в диапазоне от 50,0 до 12000,0 ч<sup>-1</sup>, и еще более предпочтительно среднечасовая объемная скорость газа-носителя находится в диапазоне от 600,0 до 5000,0 ч<sup>-1</sup>.

Предпочтительно в настоящем изобретении реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем катализатора или корпусной реактор, в котором можно осуществлять непрерывную реакцию; предпочтительно реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем катализатора.

Без ограничения какой-либо теорией в реакциях настоящего изобретения химические реакции сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля, которые могут происходить на поверхности катализатора, показаны далее в формулах I-IX



В частности, когда при относительно низкой температуре реакции, как показано в формуле I, происходит реакция самодиспропорционирования из-за большого количества сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля, давая диметилловый эфир этиленгликоля и этиленгликоль; и при этом, как показано в формуле II, межмолекулярная дегидратация также может происходить в сырьевом материале - монометиловом эфире этиленгликоля, давая диметилловый эфир диэтиленгликоля и воду в мольном отношении 1:1.

С постепенным увеличением температуры реакции, как показано в формуле III и IV, происходит межмолекулярная дегидратация образованного этиленгликоля и сырьевого материала - монометилового

эфира этиленгликоля, что дает монометиловый эфир диэтиленгликоля, при этом самодегидратация может происходить в небольшом количестве этиленгликоля, давая диэтиленгликоль. Кроме того, как показано в формуле V, реакция переэтерификации происходит в получающемся диметиловом эфире диэтиленгликоля и сырьевом материале - монометиловом эфире этиленгликоля, давая монометиловый эфир диэтиленгликоля и диметиловый эфир этиленгликоля. Хотя, как показано в формуле VI, реакция самодиспропорционирования может происходить в получающемся монометиловом эфире диэтиленгликоля, давая диметиловый эфир диэтиленгликоля и диэтиленгликоль.

Однако при дальнейшем повышении температуры реакции, как показано в формулах VII-IX, внутримолекулярная дегидратация происходит в получающемся диметиловом эфире диэтиленгликоля, монометиловом эфире диэтиленгликоля и диэтиленгликоле, давая 1,4-диоксан и сильно увеличивая селективность к побочному продукту - 1,4-диоксану.

Таким образом, можно увидеть из вышеуказанных процессов реакции, что продукты реакции, которые можно получать из сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - представляют собой диметиловый эфир этиленгликоля, этиленгликоль, монометиловый эфир диэтиленгликоля, воду, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диэтиленгликоль и 1,4-диоксан, и очень маленькие количества метанола и диметилового эфира.

Для настоящего изобретения идеально, чтобы происходила только реакция, показанная в формуле I, а именно, чтобы образовывались только диметиловый эфир этиленгликоля и этиленгликоль. Для этой цели авторы настоящего изобретения провели тщательное изучение и обнаружили, что регулирование температуры в диапазоне от 40 до 150°C является очень критическим для обеспечения прохождения только реакций формулы I и формулы II. Поскольку, когда температура составляет ниже 40°C, реакция не может происходить или происходит с очень низкой скоростью реакции, и выход целевого продукта относительно низкий; тогда как, когда температура реакции составляет свыше 150°C, повышаются вероятность реакций формулы III - формулы VII, что вызывает увеличение количества побочных продуктов, и, в частности, вызывает образование большого количества побочного продукта - 1,4-диоксана. С другой стороны, для целей подавления реакции, показанной в формуле II, присутствие воды в реакционной системе настоящего изобретения может быть предпочтительно, что можно увидеть из уравнения реакции. Поскольку вода является продуктом реакции формулы II, когда вода существует заранее, реакция формулы II будет ингибироваться или подавляться. Воду можно вводить добавлением в сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля, или она может переноситься газом-носителем, или она может находиться в самом реакторе.

В изобретении продукты обнаруживали и определяли анализом методом газовой хроматографии. Таким образом, "незначительное образование или отсутствие образования побочного продукта - 1,4-диоксана" в настоящем тексте означает, что 1,4-диоксан присутствует в количестве, которое нельзя обнаружить вышеуказанной газовой хроматографией.

### Примеры

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.

Аналитический способ в примерах является следующим.

Как сырьевой материал, так и продукты обнаруживали при помощи газового хроматографа Agilent 7890, оборудованного 50-метровой капиллярной колонкой HP-FFAP.

В примерах и сравнительных примерах изобретения условия реакции являются следующими.

Используя реактор с неподвижным слоем катализатора, масса загрузки катализатора находилась в диапазоне от 1 до 10 г, а температура реакции находилась в диапазоне от 40 до 250°C (причем температуры выше 150°C использовали в сравнительных примерах изобретения), и давление реакции находилось в диапазоне от 0,1 до 10 МПа; сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - поступал в реактор посредством двух способов.

Пример 1.

N-β-молекулярное сито (Si/Al=16) прессовали под давлением 40 МПа, затем измельчали и просеивали до 20-40 меш с получением катализатора для использования. 1 г катализатора загружали в реактор с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки катализатора являются следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру поднимали от 25 до 500°C за 150 мин, а затем поддерживали на 500°C в течение 180 мин.

Сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - подавали в реактор при помощи N<sub>2</sub> при температуре водяной бани 60°C, причем расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а давление реакции составляло 0,5 МПа.

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности к продуктам в зависимости от температуры показаны в табл. 1.

Таблица 1. Реакционная способность сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и селективность к продуктам при различных температурах на катализаторе на основе H-β-молекулярного сита

Температура реакции (°C)	Процентная конверсия (%)	Селективность (%)							
		Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Метанол	Диметиловый эфир этиленгликоля	Этиленгликоль	1,4-диоксан	Диэтиленгликоль	Диметиловый эфир диэтиленгликоля
40	6	0	0	50	50	0	0	0	0
50	12	0	0	50	50	0	0	0	0
70	19	0	0	50	50	0	0	0	0
90	38	0	0,1	50	30	0	6	4,6	9,4
110	59	0,1	0,2	50	20	0	12	4,2	13,8
120	68	0,1	0,3	50	6,1	0	20	3,5	18
130	72	0,5	1	50	2,8	0	17,9	3,1	18,7
140	92	1	1	50	2	0	14,1	1,9	18
150	100	9	2	50	0,6	0	2,1	0,2	3,1
170	100	31	3	4	0	62	0	0	0
190	100	32	3	0	0	65	0	0	0
220	100	34	0	0	0	66	0	0	0
250	100	34	0	0	0	66	0	0	0

Условия реакции: давление реакции составляло 0,5 МПа, масса катализатора составляла 1 г, температура водяной бани.

Из табл. 1 можно увидеть, что при использовании H-β-молекулярного сита с отношением Si к Al 16 в качестве катализатора, при повышении температуры реакции от 40 до 150°C, процентная конверсия сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - постепенно повышается, а когда температура достигает 150°C, процентная конверсия сырьевого материала может достигать 100%; а когда температура реакции ниже 150°C, в продуктах не образуется 1,4-диоксан. Когда температура реакции находится в относительно низком диапазоне от 50 до 80°C, реакция самодиспропорционирования главным образом происходит в сырьевом материале, давая диметиловый эфир этиленгликоля и диэтиленгликоль; когда температура реакции находится в диапазоне от 90 до 150°C, этиленгликоль может реагировать с сырьевым материалом - монометиловым эфиром этиленгликоля - за счет реакции дегидратации, давая монометиловый эфир диэтиленгликоля, или реакция самодегидратации может происходить в этиленгликоле, давая диэтиленгликоль. Когда температура реакции выше 150°C, хотя процентная конверсия сырьевого материала все еще сохраняется на уровне 100%, реакции по вышеуказанным формулам III-IX усиливаются, и, таким образом, продукты реакции представляют собой диметиловый эфир, метанол, этиленгликоль, 1,4-диоксан, диэтиленгликоль, диметиловый эфир диэтиленгликоля и монометиловый эфир диэтиленгликоля, причем селективность к 1,4-диоксану сильно повышается из-за внутримолекулярной дегидратации, соответственно, в молекулах монометилового эфира диэтиленгликоля и молекулах диэтиленгликоля, давая 1,4-диоксан. Из табл. 1 можно увидеть, что при использовании H-β-молекулярного сита с отношением Si к Al 16 в качестве катализатора, при диапазоне температуры реакции и диапазоне давления реакции согласно настоящему изобретению селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля составляет 50%, а селективность к этиленгликолю находится в диапазоне от 0,6 до 50%, и вообще не образуется 1,4-диоксан.

#### Пример 2.

H-γ-молекулярное сито (Si/Al=10,6) прессовали под давлением 40 МПа, затем измельчали и просеивали до 20-40 меш с получением катализатора для использования. 1 г катализатора загружали в реактор с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки являются следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру поднимали от 25 до 500°C за 150 мин, а затем поддерживали на 500°C в течение 180 мин.

Сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - подавали в реактор при помощи N<sub>2</sub> при температуре водяной бани 60°C, причем расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а давление реакции составляло 0,5 МПа.

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности к продуктам в зависимости от температуры показаны в табл. 2.

Таблица 2. Реакционная способность сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и селективность к продуктам при различных температурах на катализаторе на основе H-Y-молекулярного сита

Температура реакции (°C)	Процентная конверсия (%)	Селективность (%)								
		Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Метанол	Диметиловый эфир этиленгликоля	Этиленгликоль	1,4-диоксан	Диэтиленгликоль	Диметиловый эфир диэтиленгликоля	Монометиловый эфир диэтиленгликоля
80	2	0	0	0	50	50	0	0	0	0
110	3	0	0	0	50	48	0	0	0	2
120	6	0	0	0	50	40	0	4	0	6
150	10	0	0	0	50	22	0	10	0	13
170	30	3	1	0	49	3	20	11	0	13
200	80	12	2	0	31	0	55	0	0	0
230	95	18	3	0	14	0	65	0	0	0

Условия реакции: давление реакции составляло 0,5 МПа, масса катализатора составляла 1 г, температура водяной бани составляла 60°C, расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин.

Из табл. 2 можно увидеть, что, используя H-β-молекулярное сито с отношением Si к Al 10,6 в качестве катализатора, когда температура реакции ниже 150°C, процентная конверсия сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - составляет ниже 10%, а основными продуктами являются диметиловый эфир этиленгликоля и этиленгликоль, указывая, что, когда температура реакции находится в относительно низком диапазоне от 80 до 120°C, сырьевой материал главным образом проходит реакцию самодиспропорционирования. Когда температура реакции находится в диапазоне от 120 до 150°C, этиленгликоль может реагировать с сырьевым материалом - монометиловым эфиром этиленгликоля - при помощи реакции дегидратации, давая монометиловый эфир диэтиленгликоля, или эта реакция самодегидратации может происходить в этиленгликоле, давая диэтиленгликоль, что приводит к увеличению селективностей к монометиловому эфиру этиленгликоля и диэтиленгликолю в продуктах. Однако, когда температура реакции выше 170°C, хотя процентная конверсия сырьевого материала повышается, например, процентная конверсия сырьевого материала может достигать 80% при 200°C, селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля в продуктах сильно снижается, а селективности к диметиловому эфиру и 1,4-диоксану значительно увеличиваются. Когда температура реакции составляет 230°C, селективность к диметиловому эфиру составляет 18%, а селективность к 1,4-диоксану составляет 65%. Из табл. 2 можно увидеть, что при использовании H-Y-молекулярного сита с отношением Si к Al 10,6 в качестве катализатора при диапазоне температуры реакции и диапазоне давления реакции согласно настоящему изобретению селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля составляет 50%, а селективность к этиленгликолю находится в диапазоне от 22 до 48%, и вообще не образуется 1,4-диоксан.

Пример 3.

Молекулярные сита H-β, H-Y, H-ZSM-5, H-MOR, F-FER с различными отношениями Si к Al, соответственно, прессовали под давлением 40 МПа, затем измельчали и просеивали до 20-40 меш с получением катализаторов для использования. 1 г каждого катализатора, соответственно, загружали в реакторы с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки были следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру повышали от 25 до 500°C за 150 мин, а затем поддерживали на 500°C в течение 180 мин. Сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - подавали в реактор при помощи N<sub>2</sub> при температуре водяной бани 60°C, причем расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин. Объемная скорость, давление реакции.

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности для продуктов - диметилового эфира этиленгликоля и 1,4-диоксана - в зависимости от температуры показаны в табл. 3.



Таблица 3. Реакционная способность монометилового эфира этиленгликоля на катализаторах на основе молекулярного сита с различными топологическими структурами и различными отношениями Si к Al и селективность к продуктам - диметиловому эфиру этиленгликоля и 1,4-диоксану - при различных температурах и различных давлениях реакции (Эта таблица показывает только селективность к основным продуктам, а данные для других продуктов не показаны.)

Тип катализатора	Si/Al	Температура реакции (°C)	Давление реакции (МПа)	Процентная конверсия (%)		Селективность (%)	
				Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир этиленгликоля	1,4-диоксан	Этиленгликоль
H-β	5	130	0,5	42	50	0	3
H-β	100	130	0,5	94	50	0	2,5
H-β	30	130	5	86	56	0	2,6
H-β	50	120	10	87	60	0	3,2
H-Y	5	150	0,5	3	49	0	22
H-Y	50	150	6	50	54	0	24
H-ZSM-5	25	110	1	44	46	0	20
H-ZSM-5	50	110	1	67	32	0	22
H-MOR	14	140	6	39	48	0	25
H-MOR	30	140	6	48	42	0	25
H-FER	5	150	9	8	54	0	21
H-FER	20	150	9	12	52	0	21

Условия реакции: масса катализатора составляла 1 г, температура водяной бани составляла 60°C, расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин.

Из табл. 3 можно увидеть, что все эти молекулярные сита с различными отношениями Si к Al, т.е. молекулярные сита H-β, H-Y, H-ZSM-5, H-MOR, F-FER, обладали каталитической активностью в диапазоне температуры реакции и диапазоне давления реакции согласно настоящему изобретению и не образуется 1,4-диоксан.

Пример 4.

0,5 г перфторсульфоновокислотной смолы (Nafion-H) загружали в реактор с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки являются следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру поднимали от 25 до 150°C за 60 мин, а затем подерживали на 150°C в течение 180 мин.

Сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - подавали в реактор при помощи N<sub>2</sub> при температуре водяной бани 60°C, причем расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а давление реакции составляло 0,5 МПа.

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности к продуктам в зависимости от температуры показаны в табл. 4.

Таблица 4. Реакционная способность сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и селективность к продуктам при различных температурах на катализаторе Nafion-H (Эта таблица показывает только селективность к основным продуктам, а данные для других соответствующих продуктов не показаны.)

Температура реакции (°C)	Процентная конверсия (%)		Селективность (%)						
	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Метанол	Диметиловый эфир этиленгликоля	Этиленгликоль	1,4-диоксан	Диэтиленгликоль	Диметиловый эфир диэтиленгликоля	Монометиловый эфир диэтиленгликоля
50	8	0,1	0	15	2	0	8	55	14
60	20	0,1	0	15	3	0	8	52	14
80	45	0,1	0	14	4	0	8	50	14
100	66	1	0	14	3	0	10	40	13
120	88	4	0	10	3	0	10	34	14
140	95	6	0	8	2	0	10	32	13
150	100	8	0	3	3	0	8	28	11

Условия реакции: давление реакции составляло 0,5 МПа, масса катализатора составляла 0,5 г, температура водяной бани составляла 60°C, расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин.

Пример 5.

Бензолсульфоновокислотную смолу, пара-толуолсульфоновокислотную смолу и перфторсульфоновокислотную смолу (Nafion-H) с различными массами загружали в реактор с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки являются следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру поднимали от 60 до 130°C за 60 мин, а затем поддерживали на 150°C в течение 180 мин.

Сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля - подавали в реактор при помощи N<sub>2</sub> при температуре водяной бани 60°C, причем расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин.

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности для продуктов в зависимости от температуры реакции и давления реакции показаны в табл. 5.

Таблица 5. Реакционная способность сырьевого материала - монометилевого эфира этиленгликоля и селективность к продуктам - диметиловому эфиру этиленгликоля и 1,4-диоксану при различных температурах и различных давлениях реакции на катализаторах на основе смолы с различными массами (Эта таблица показывает только селективность к основным продуктам, а данные для других соответствующих продуктов не показаны)

Тип катализатора	Масса катализатора (г)	Температура реакции (°C)	Давление реакции (МПа)	Процентная конверсия (%)		Селективность (%)	
				Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир этиленгликоля	1,4-диоксан	Этиленгликоль
Перфторсульфоновокислотная смола	1	60	0,5	30	16	0	2,5
Перфторсульфоновокислотная смола	3	60	5	52	24	0	2,7
Перфторсульфоновокислотная смола	2	60	10	47	23	0	2,9
Бензолсульфоновокислотная смола	1	80	0,5	25	39	0	2,2
Бензолсульфоновокислотная смола	1	80	3	31	40	0	2,4
Бензолсульфоновокислотная смола	1	100	1	52	43	0	2,6
Бензолсульфоновокислотная смола	1	130	1	74	32	0	2,8
Пара-толуолсульфоновокислотная смола	1	80	0,5	41	42	0	2,4
Пара-толуолсульфоновокислотная смола	1	80	4	47	46	0	2,5
Пара-толуолсульфоновокислотная смола	1	100	1	61	43	0	2,5
Пара-толуолсульфоновокислотная смола	1	130	1	80	39	0	2,4

Условия реакции: температура водяной бани составляла 60°C, расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин.

Из табл. 5 можно увидеть, что, при использовании перфторсульфоновокислотной смолы, бензолсульфоновокислотной смолы и пара-толуолсульфоновокислотной смолы в качестве катализатора при диапазоне температуры реакции и диапазоне давления реакции согласно настоящему изобретению селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля находится в диапазоне от 16 до 46%, а селективность к этиленгликолю составляла около 2,5%, и вообще не образуется 1,4-диоксана.

Пример 6.

H-β-молекулярное сито (Si/Al=10,6, топологическая структура представляет собой H-BEA) прессовали под давлением 40 МПа, затем измельчали и просеивали до 20-40 меш с получением катализатора для использования. 3 г катализатора загружали в реактор с неподвижным слоем катализатора и предварительно обрабатывали. Условия предварительной обработки являются следующими: расход N<sub>2</sub> составлял 30 мл/мин, а температуру поднимали от 25 до 500°C за 150 мин, а затем поддерживали на 500°C в течение 180 мин.

Сырьевой материал - диметиловый эфир этиленгликоля - закачивали в реактор при помощи микронасоса с постоянной производительностью; причем расход составлял 0,03 мл/мин, среднечасовая объем-

ная скорость составляла  $0,6 \text{ ч}^{-1}$ , а давление реакции составляло  $0,1 \text{ МПа}$ .

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности для продуктов в зависимости от температуры показаны в табл. 6.

Таблица 6. Реакционная способность сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и селективность к продуктам при различных температурах на катализаторе Н-β (Эта таблица показывает только селективность к основным продуктам, а данные для других соответствующих продуктов не показаны.)

Температура реакции (°С)	Процентная конверсия (%)		Селективность (%)						
	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Метанол	Диметиловый эфир этиленгликоля	Этиленгликоль	1,4-диоксан	Диэтиленгликоль	Диметиловый эфир диэтиленгликол	Монометиловый эфир диэтиленгликоля
110	8	0	0	50	22	0	5	3	20
120	20	0,1	0,18	50	6,6	0	13	4,52	18
150	49	0,3	0,15	50	2,5	0	1,99	0,2	2,76

Условия реакции: давление реакции составляло  $0,1 \text{ МПа}$ , объемная скорость составляла  $0,6 \text{ ч}^{-1}$ , расход  $\text{N}_2$  составлял  $50 \text{ мл/мин}$ .

Из табл. 6 можно увидеть, что 1,4-диоксан совсем не образуется при температуре реакции в диапазоне от  $110$  до  $150^\circ\text{C}$ . И с ростом температуры реакции процентная конверсия сырьевого материала значительно повышается; и при температуре реакции  $150^\circ\text{C}$  процентная конверсия сырьевого материала может достигать  $49\%$ , а селективность к диметиловому эфиру этиленгликоля в продуктах составляет  $52\%$ . Когда температура реакции вырастает до  $180^\circ\text{C}$ , хотя процентная конверсия сырьевого материала также повышается, селективность к 1,4-диоксану также значительно увеличивается.

Пример 7.

Использовали такой же катализатор, условия предварительной обработки и способ, которым сырье подают в реактор, как и в примере 6, и объемные отношения сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля к воде, соответственно, составляли  $1:0,01$ ,  $1:0,1$ ,  $1:1$ ,  $1:4$  и  $1:10$  (объемные концентрации воды соответственно составляли  $0,99$ ,  $9,09$ ,  $50,00$ ,  $80,00$  и  $90,91\%$ ), а среднечасовая объемная скорость составляла  $3,0 \text{ ч}^{-1}$ .

Изменения процентной конверсии сырьевых материалов и селективности к продуктам в зависимости от температуры показаны в табл. 7.

Таблица 7. Реакционная способность сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля и селективность к продуктам при  $110^\circ\text{C}$  на катализаторе Н-β (Эта таблица показывает только селективность к основным продуктам, а данные для других соответствующих продуктов не показаны)

Реакции температура (°С)	Процентная конверсия (%)		Селективность (%)						
	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Монометиловый эфир этиленгликоля	Диметиловый эфир	Этилен Монометиловый эфир этиленгликоля
110	49	0,2	0,1	50	4,5	0	2,4	0,1	2,6
110	50	0,1	0	50	6	0	4,3	0,1	4,5
110	50	0	0	50	18	0	7	0	9
110	52	0	0	50	20	0	9	0	12
110	52	0	0	50	22	0	10	0	12

Условия реакции: давление реакции составляло  $0,1 \text{ МПа}$ , объемная скорость составляла  $3,0 \text{ ч}^{-1}$ , расход  $\text{N}_2$  составлял  $30 \text{ мл/мин}$ .

Из табл. 7 можно увидеть, что, когда температура реакции составляет  $110^\circ\text{C}$ , добавление воды в сырьевой материал значительно снижает селективность к диэтиленгликолю и диметиловому эфиру диэтиленгликоля в продуктах.

Выше были представлены только несколько примеров настоящей заявки, и они не ограничивают объем настоящей заявки. Хотя настоящая заявка раскрыта выше при помощи относительно предпочтительных примеров, это не означает, что настоящая заявка ограничена ими. Все любые варианты и оптимизации, сделанные специалистом в данной области, который знает об этом основном применении вышеописанных технических способов, равны эквивалентным вариантам осуществления настоящей заявки, которые включены в объем технических способов настоящей заявки.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ прямого получения диметилового эфира этиленгликоля и совместного получения этиленгликоля из монометилового эфира этиленгликоля, который предусматривает пропускание сырья, содержащего сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля и газ-носитель, через реактор, загруженный твердым кислотным катализатором, с получением диметилового эфира этиленгликоля и этиленгликоля при температуре реакции в диапазоне от 40 до 150°C и под давлением реакции в диапазоне от 0,1 до 15,0 МПа; причем газ-носитель представляет собой неактивный газ; а сырье содержит воду, объемная концентрация которой в сырье более 0% и не более 95%; и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,05 до 5,0 ч<sup>-1</sup>; и объемная концентрация сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - в сырье находится в диапазоне от 1 до 100%; а объемная концентрация газа-носителя в сырье более 0% и не более 99%;

причем твердый кислотный катализатор представляет собой кислотный катализатор на основе молекулярного сита;

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

причем атомное отношение Si к Al в молекулярном сите MCM-22 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100;

атомное отношение Si к Al в феррьеритовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100;

атомное отношение Si к Al в молекулярном сите ZSM-5 Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100;

атомное отношение Si к Al в морденитовом молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 50;

атомное отношение Si к Al в Y-молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 3 до 50; и

атомное отношение Si к Al в β-молекулярном сите Si/Al находится в диапазоне от 5 до 100.

2. Способ по п.1, в котором воду вводят добавлением в сырьевой материал - монометиловый эфир этиленгликоля.

3. Способ по п.1, в котором кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит один или несколько металлов, выбранных из группы, состоящей из щелочного металла, щелочноземельного металла и редкоземельного металла; а массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 10%; предпочтительно массовая доля металла находится в диапазоне от 0,1 до 4%; и кислотный катализатор на основе молекулярного сита содержит одно или несколько связующих, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия и оксида кремния, и массовая доля связующего находится в диапазоне от 1 до 40%.

4. Способ по п.1, в котором температура реакции находится в диапазоне от 50 до 150°C, а давление реакции находится в диапазоне от 3,0 до 8,0 МПа, и среднечасовая объемная скорость сырьевого материала - монометилового эфира этиленгликоля - находится в диапазоне от 0,3 до 2,0 ч<sup>-1</sup>.

5. Способ по п.1, в котором неактивный газ представляет собой один или несколько газов, выбранных из группы, состоящей из азота, гелия и аргона, и объемная концентрация газа-носителя в сырье находится в диапазоне от 1 до 99%.

6. Способ по п.1, в котором реактор представляет собой реактор с неподвижным слоем катализатора или корпусной реактор.

