

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202090178** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2020.07.06

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

(22) Дата подачи заявки  
2018.06.26

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

(31) 1710508.1

(32) 2017.06.30

(33) GB

(86) PCT/GB2018/051775

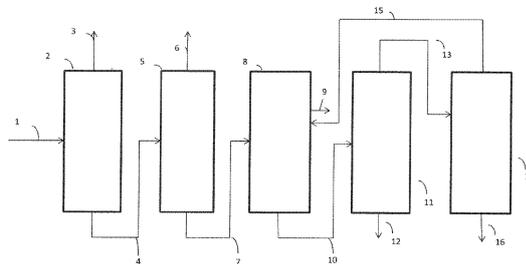
(87) WO 2019/002839 2019.01.03

(71) Заявитель:  
**ДЖОНСОН МЭТТИ ДЭЙВИ  
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)**

(72) Изобретатель:  
**Джексон Саймон, Снейт Адам Армур,  
Так Майкл Уилльям Маршалл,  
Уотсон Дэвид Джон, Вуд Майкл  
Энтони (GB)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

(57) Данное изобретение относится к способу очистки этиленгликоля из неочищенного потока. Способ включает пропускание потока неочищенного этиленгликоля в первую дистилляционную колонну, в которой легкие соединения в неочищенном потоке отделяют в верхней части, и неочищенный поток этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты, удаляют из донной части или рядом с донной частью первой дистилляционной колонны; пропускание неочищенного потока этиленгликоля с удаленными легкими веществами, удаленного со дна первой дистилляционной колонны, во вторую дистилляционную колонну, в которой очищенный этиленгликоль отделяют и извлекают из тяжелых компонентов, присутствующих в неочищенном потоке этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты; удаление потока донной части или рядом с донной частью второй дистилляционной колонны, где поток содержит остаточный этиленгликоль вместе с диэтиленгликолем и тяжелыми соединениями, и пропускание указанного потока в третью дистилляционную колонну, в которой тяжелые соединения отделяют от потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль; и удаление потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль из третьей дистилляционной колонны и пропускание указанного потока в четвертую дистилляционную колонну, в которой этиленгликоль отделяют от диэтиленгликоля.



**202090178**  
**A1**

**202090178**  
**A1**

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420–560614EA/085

### СПОСОБ ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Данное изобретение относится к способу очистки этиленгликоля. Более конкретно, он относится к способу очистки этиленгликоля, полученного из гликолевой кислоты через сложный эфир гликолевой кислоты. Еще более предпочтительно, он относится к очистке этиленгликоля из гликолевой кислоты, которая образуется из формальдегида и синтез-газа.

Этиленгликоль имеет два основных применения - в качестве компонента в композициях антифриза и в качестве предшественника в производстве сложных полиэфиров. В частности, его применяют в производстве полиэтилентерефталата, который сам по себе имеет множество применений, включая производство пластиковых бутылок. Поэтому понятно, что каждый год производится значительный объем этиленгликоля.

Были предложены различные способы производства этиленгликоля. Например, он может быть получен из этилена через этиленоксид. В одном альтернативном предложении, этиленгликоль может быть получен эстерификацией и последующим гидрированием гликолевой кислоты.

Гликолевая кислота, применяемая в производстве этиленгликоля, может быть получена множеством путей. Например, она может быть получена способами ферментации, такими как описаны в US 2012/0178136, US 2012/0315682 и WO 2007/141316, или электрохимическими способами, такими как описаны в US 2014/027303. Однако основную часть произведенной коммерчески гликолевой кислоты получают гидрокарбонилированием формальдегида.

Реакция получения гликолевой кислоты карбонилированием формальдегида окисью углерода с применением катализаторов на основе сильной кислоты хорошо известна. Основной способ впервые был раскрыт DuPont в US2152852. Способ включал получение гликолевой кислоты в жидкой фазе взаимодействием формальдегида, воды и окиси углерода в присутствии гомогенного кислотного катализатора при температурах 50°C–350°C и давлении 5–1500 атм. Серная кислота, хлористоводородная кислота, фосфорная кислота, фторид бора, муравьиная кислота и гликолевая кислота описаны как подходящие катализаторы.

DuPont продолжил получать другие патенты для производства гликолевой кислоты, такие как US2285444, в котором описан непрерывный способ гидрирования гликолевой кислоты до этиленгликоля, и US 2443482, в котором описан непрерывный способ карбонилирования формальдегида.

Способ получения этиленгликоля был коммерциализирован и управлялся DuPont до конца 1960-х, когда этот способ получения этиленгликоля стал неконкурентоспособным. Затем завод эксплуатировался для производства гликолевой кислоты, в которой серную кислоту применяли в качестве катализатора при температуре

200°C и давлении 400–700 бар.

Способы, описанные в этих начальных ранних случаях, страдали от многочисленных проблем. Эти проблемы были связаны с необходимостью работать при очень высоком давлении. Кроме того, селективность была плохой. Также необходимо было бороться с высокоагрессивной реакционной смесью и трудностью удаления гомогенного кислотного катализатора, такого как серная кислота, из продукта реакции.

Различные предложения были сделаны для решения некоторых или всех этих проблем. Например, в US 3859349 есть предложение по решению проблем, связанных с отделением сернокислотного катализатора, и предлагается использовать ионообменные смолы в качестве альтернативы нейтрализации карбонатом кальция, что было в предыдущем подходе. Однако ионообменные смолы имеют ограниченную термическую стабильность в водных средах, что приводит к потере кислотных групп.

Другое предложение было описано в US 4431486, в котором в качестве средства снижения содержания воды в рециркулирующей жидкости в реакторы карбонилирования была предложена азеотропная перегонка неочищенной гликолевой кислоты, таким образом сводя к минимуму образование побочных продуктов и увеличивая выход из исходного формальдегид.

Другой подход состоял в том, чтобы рассматривать альтернативные каталитические системы в качестве средства снижения рабочего давления реактора. Фторид водорода был предложен в качестве подходящего катализатора в US 3911003, US 4016208, US 4087470, US 4136112 и US 4188494. Предполагается, что способы, в которых вместо серной кислоты в качестве катализатора используется фторид водорода, позволяют обеспечить рабочее давление 1–275 бар.

Другой альтернативный способ описан в US4052452, в котором соли Cu(I) или Ag в концентрированной серной кислоте предложены в качестве средства повышения растворимости окиси углерода и предполагается, что это позволяет снизить рабочее давление до 0,1–30 атм. Хотя это может решить проблемы с рабочим давлением, такие системы чрезвычайно чувствительны к отравлению водой, и отделение металлического катализатора затруднено.

В US6376723 предложено, что реакция должна проводиться с кислым катализатором, имеющим значение  $pK_a$  менее  $-1$ , в присутствии сульфата в качестве средства смягчения условий реакции. Также выдвинуто предположение, что могут применяться гетерогенные катализаторы.

В US4140866 рассматриваются проблемы, связанные с удалением сернокислотного катализатора из гликолевой кислоты, полученной карбонилированием формальдегида. Предложенный раствор сначала обрабатывают реакционной смесью с гидроксидом щелочного металла с получением растворенного сульфата, и его затем осаждают эстерификацией гликолевой кислоты с этиленоксидом и удалением воды.

Широко принятая стратегия преодоления проблем, связанных с отделением гомогенных катализаторов от реакционных смесей, заключается в замене гомогенных

катализаторов гетерогенными катализаторами, которые можно легко отделить механически. Несколько твердых кислотных материалов были предложены в качестве подходящих катализаторов для использования в реакциях карбонилирования формальдегида. К ним относятся ионообменные смолы сульфоновой кислоты, алюмосиликатные цеолиты, полиоксометалатные соли и полисилоксаны алкилсульфоновой кислоты.

Использование твердых нерастворимых порошковых кислотных катализаторов, имеющих обменную способность по иону водорода, превышающую 0,1 миллиэквивалента на грамм, впервые было описано в GB 1499245. Ионообменные смолы на основе сульфоновой кислоты, кислотные глины и цеолиты перечислены в качестве подходящих катализаторов для карбонилирования формальдегида. К ним относятся ионообменные смолы сульфоновой кислоты, алюмосиликатные цеолиты, полиоксометалатные соли и полисилоксаны алкилсульфоновой кислоты.

Альтернативный способ получения гликолевой кислоты или ее сложных эфиров описан в DE3133353C2. В этом способе формальдегид взаимодействует с окисью углерода и водой или спиртом в инертном разбавителе в двухстадийной реакции. На первой стадии формальдегид взаимодействует с окисью углерода с применением кислотного нерастворимого тонкоизмельченного катализатора при отношении обменной способности катализатора по иону водорода к молярному количеству формальдегида 1:1–5:1, при температуре 30°C–200°C и давлении 10–325 бар. На второй стадии воду или спирт, имеющий 1–20 атомов углерода, добавляют при температуре 20°C–200°C и давлении 1–325 бар. Катализатор затем механически отделяют от реакционной среды.

KR19950013078B1 относится к способу получения гликолевой кислоты, в котором формальдегид и окись углерода взаимодействуют в присутствии воды или смеси вода–метанол с применением гетерогенного твердого катализатора, которым является полимерный катализатор на основе сильной кислоты, подвергнутый ионному обмену с одновалентным металлом группы IB на 5–40% масс. в водорастворимом инертном растворителе. Диоксан применяют в качестве водорастворимого инертного растворителя.

Подобный способ описан в KR19950013079B1, в котором формальдегид и окись углерода взаимодействуют в присутствии воды или смеси вода–этанол с применением полимерного катализатора на основе сильной кислоты в водорастворимом инертном растворителе.

Способ непрерывного производства метилгликолята из формальдегида, окиси углерода и метанола описан в KR19950009480B1, в котором применяют реактор проточного типа, заполненный полимерным катализатором на основе сильной кислоты. Смесь реагента из формальдегида, воды и инертного растворителя и окись углерода подают в верхнюю часть реактора, и метанол подают в нижнюю часть. В верхней части реактора гликолевую кислоту получают кислотным катализом. В нижней части реактора метилгликолят получают из метанола и полученной гликолевой кислоты. Давление окиси углерода составляет 500–6000 ф/д<sup>2</sup> и температура составляет 80–200°C. Предполагаемая

селективность для этого одностадийного способа относительно высока.

KR0124821 B1 относится к отделению метилгликолята из кислотного раствора. В этом случае, реакционный раствор, образованный реакцией карбонилирования и реакцией эстерификации, содержит метилгликолят, диоксан, воду, метанол и ион водорода. Этот реакционный раствор направляют в реактор нейтрализации и нейтрализуют добавлением щелочи для получения соли. Реакционный раствор, содержащий соль, дистиллируют для отделения метанола, воды и диоксана от метилгликолята, соли и диоксана. Метанол, отделенный из диоксана, рециркулируют в реактор карбонилирования. Раствор, который выделяют из нижней части дистилляционной колонны, содержит метилгликолят, соль и диоксан. Его направляют в сепаратор жидкой и твердой фаз для отделения метилгликолята от растворителя.

Другой способ получения метилгликолята описан в KR1995001 11 14B1. В этом способе формальдегид взаимодействует с окисью углерода с получением гликолевой кислоты. Гликолевая кислота затем взаимодействует с метанолом с получением метилгликолята. Остаточный формальдегид затем взаимодействует с метанолом с получением метилала. Метилгликолят и метилаль затем разделяют дистилляцией. Метилаль взаимодействует с Fe-Mo катализатором для обратного превращения в формальдегид, который затем восстанавливают и концентрируют до рециркуляции.

Альтернативный гетерогенный кислотный катализатор для реакции карбонилирования формальдегида описан в US6376723. Ионообменные смолы на основе сульфоновой кислоты, такие как Amberlyst 38W и Nafion SAC13, указаны как подходящие коммерчески доступные катализаторы. Deloxan ASP 1/9, полисилоксан алкилсульфоновой кислоты, также указан как подходящий катализатор. Этот материал получают сополиконденсацией пропил(3-сульфоновой кислоты)силоксана и SiO<sub>2</sub>.

В He et al, *Catalysis Today*, 51 (1999), 127-134, описано применение гетерополикислот в качестве гомогенных катализаторов для конденсации формальдегида и метилформиата.

Другой способ описан в JP2503178. В этом способе гликолевую кислоту получают гидролизом полигликолида, полученного из формальдегида и окиси углерода в присутствии твердой гетерополикислоты.

WO2009/140787, WO2009/140788 и WO2009/140850 относятся к способам, применяющим нерастворимые полиоксометаллатные соединения. Эти соединения либо имеют определенные кислотные свойства, либо инкапсулированы в цеолитные матрицы, в качестве твердокислотных катализаторов, с получением гликолевой кислоты из окиси углерода и формальдегида. Однако соли металлов склонны к выщелачиванию металлического компонента, что приводит к уменьшению количества активных кислотных центров. В случае цеолита, пропитанного полиоксометаллатными солями, кислотное выщелачивание воздействует как на цеолитный субстрат, так и на сами соли.

Также существует ряд случаев, относящихся к различным замещенным соединениям органополисилоксана и их применению. Эти случаи могут быть

сгруппированы в пять семейств, которые охватывают разные классы полисилоксановых соединений. Пять групп могут быть охарактеризованы в: EP1360222, EP1786850, WO2006/013080, WO2007/090676 и US2010/0290962, в которых описаны различные семейства соединений. В этих документах полагают, что соединения могут применяться для реакций карбонилирования, но нет подробного описания ни того, как эти соединения могут быть использованы в реакциях карбонилирования в целом, ни того, где и как они могут применяться при карбонилировании формальдегида.

Было высказано предположение, что использование гетерогенных катализаторов уменьшит коррозию реакционной системы. Ни один из гетерогенных катализаторов, предложенных в предшествующем уровне техники, не был принят для коммерческого использования.

Хотя было получено множество патентов и публикаций, касающихся производства этиленгликоля из гликолевой кислоты, которая образуется в результате карбонилирования формальдегида, остается потребность в улучшенном способе, который может экономически конкурировать с установленным промышленным способом производства.

Различные подходы к решению проблем, связанных с реакцией, можно разделить на две категории. Первый относится к исследованию гомогенных каталитических систем, которые работают при более низком давлении и более низкой концентрации кислоты, чем это было достигнуто ранее.

Второй относится к исследованию гетерогенных твердых кислотных катализаторов, поскольку они имеют преимущества в виде более легкого отделения катализатора и уменьшения коррозии реактора. Однако твердые катализаторы, предложенные к настоящему времени, также имеют ряд недостатков и не были приняты для коммерческого использования. Этим катализаторам обычно не хватает термической и химической стабильности, необходимой для того, чтобы выдерживать жесткие условия реакции.

Например, алюмосиликатные цеолиты не являются стабильными в сильно кислых условиях, так как алюминий выщелачивается из структуры, приводя к ее разрушению. Это вызывает потерю активности и в конечном итоге полный распад катализатора (Pan et al, 1994, *Studies in Surface Science and Catalysis*). Для того, чтобы избежать этой проблемы, предложено в EP01 14657, чтобы реакция проходила так, чтобы количество полученной кислоты было ограниченным, но это снижает эффективность реактора и усугубляет проблемы отделения.

Хорошо известно, что ионообменные смолы на основе сульфоновой кислоты имеют ограниченную термостабильность в водных средах, что приводит к потере кислотных групп. Кроме того, было обнаружено, что формальдегид воздействует на ароматические кольца в смолах на основе стирола/дивинилбензола, вызывая набухание и дальнейшую потерю кислотных групп.

Было показано, что могут применяться замещенные соединения органополисилоксана, такие как Deloxan ASP 1/9, Quadrasil-SA и Silicycle (SCX-2), и

полисилоксаны алкилсульфоновой кислоты, но было обнаружено, что они быстро теряют каталитическую эффективность в эффективных условиях процесса. Это было связано с потерей связанных органических кислотных групп в результате гидролиза.

Поэтому идет поиск способов получения этиленгликоля карбонилированием формальдегида до гликолевой кислоты, которые являются экономически ценными.

При исследовании проблемы стабильности твердого кислотного катализатора в среде карбонилирования формальдегида было испытано большое количество материалов. В ходе этого испытания было замечено, что начальная активность функционализированного каталитического материала на основе двуокиси кремния со временем снижается. Под «функционализированным» подразумевается, что материал на основе двуокиси кремния имеет кислотные группы, например, группы алкилсульфоновой кислоты, связанные с подложкой из двуокиси кремния. Было обнаружено, что снижение активности является функцией удаления связанных функционализированных групп.

Альтернативный катализатор и способ карбонилирования альдегида с получением карбоновой кислоты или ее производного описан в WO2016/162663. Описанный здесь катализатор содержит гомогенный кислотный каталитический компонент и пористый твердый компонент.

Альтернативный улучшенный способ получения гликолевой кислоты описан в WO2016/162662. Этот способ относится к открытию того, что при проведении реакции в присутствии небольшого количества гомогенной алкилсилилсульфоновой кислоты снижение активности кремниевого материала может быть восстановлено или предотвращено. В некоторых ситуациях может быть достигнута улучшенная активность. Заявка № WO2016/162662 относится к способу получения гликолевой кислоты или ее производных из формальдегида, включающему взаимодействие формальдегида с окисью углерода и водой в присутствии кремниевого катализатора, где от около 200 до около 1000 ч./млн. алкилсилилсульфоновой кислоты подают в реакцию.

Еще один способ описан в заявке GB № 1615762.0. Этот способ предназначен для получения очищенной гликолевой кислоты, где гликолевую кислоту, полученную взаимодействием формальдегида с окисью углерода и водой в присутствии серного катализатора, эстрифицируют с применением катализатора реакции карбонилирования для катализа реакции эстрификации, с последующим удалением серного катализатора из алкилгликолятной эстрификации дистилляцией и последующим превращением алкилгликолята в гликолевую кислоту.

Какой бы способ ни применялся для производства гликолевой кислоты, она может быть затем превращена в этиленгликоль. Это может быть достигнуто любым подходящим способом. Однако, как правило, это достигается путем эстрификации гликолевой кислоты с алканолом, таким как метанол, и последующей гидрогенизацией до этиленгликоля.

Были сделаны различные предложения по проведению эстрификации гликолевой кислоты. Там, где вышеупомянутые способы включают серу в качестве катализатора,

первой стадией обычно является удаление серного катализатора. Один пример способа получения сложного эфира описан в US 4140866. В этом случае гликолевую кислоту, которая была получена в результате катализируемого серной кислотой карбонилирования формальдегида, отделяют от серной кислоты путем взаимодействия с гидроксидом или карбонатом щелочного металла перед эстерификацией с алканолом, таким как метанол.

В тех случаях, когда способ получения гликолевой кислоты является таким, как описан в заявке GB № 1615762.0, в том, что стадию эстерификации проводят в присутствии катализатора карбонилирования, продукт эстерификации может быть гидрирован с образованием этиленгликоля, а не превращен в гликолевую кислоту или, альтернативно, гликолевая кислота, полученная способом из GB № 1615762.0, может быть далее гидрирована с получением этиленгликоля. В любом случае катализатор, перенесенный для эстерификации, может быть удален перед началом последующей очистки.

Обычно сразу после получения сложного эфира его гидрируют с получением этиленгликоля. Опять-таки, было выдвинуто несколько предложений относительно этой стадии реакции. Большая часть предложений связана с выбором катализатора для гидрирования. В одном предложении, может применяться гетерогенный катализатор. Предложенные гетерогенные катализаторы включают смешанные оксиды меди и одного или более из магния, марганца, никеля, железа, кобальта, хрома, кальция, бария, стронция, калия, цезия, цинка, кадмия и серебра, и они описаны в US4283581, US4366333, US7709689, WO2012/024253, US7538060 и WO2008/100389.

Гидрирование также может проводиться в присутствии гомогенного катализатора. Один из примеров гомогенных систем гидрирования описан в US7709689, который включен сюда в качестве ссылки. В этом способе катализатор содержит рутений, родий, железо, осмий или палладий и органический фосфин. В этом способе, по крайней мере, 1% массовый воды может присутствовать во время гидрирования.

Другой способ, в котором гомогенный катализатор применяют для гидрирования гликолевой кислоты и производных гликолевой кислоты, описан в US7615671, в котором применяют рутениевый катализатор, трехвалентное фосфорное соединение и промотор.

Альтернативно, этиленгликоль может быть получен непосредственно из гликолевой кислоты гидрированием. Гидрированием может быть гидрирование в паровой фазе, гидрирование в жидкой фазе, которой может быть неподвижный слой или суспензия, или им может быть гомогенное гидрирование.

В то время как различные процессы позволяют получать этиленгликоль, полученный продукт, хотя и является приемлемым для некоторых конечных применений, не достигает высокой чистоты по спецификации, требуемой для других применений, таких как использование в производстве полиэтилентерефталата.

Спецификация Chinese National Standard GB/T 4649/2008 Super-grade и спецификация ASTM E2470-09 подробно описаны в таблице 1.

**Таблица 1**

Наименование	Единица	GB/T	ASTM
Этиленгликоль	% масс.	99,8 мин	99,9 мин
Диэтиленгликоль	% масс.	0,1 макс	0,05 макс
Кислотность (по уксусной кислоте)	масс. ч./млн.	10 макс	20 макс
Вода	% масс.	0,1 макс	0,05 макс
Цвет (Pt–Co) до нагревания		5 макс	5 макс
После нагревания с HCl		20 макс	
Плотность (при 25°C)	г/см <sup>3</sup>	1,1128–1,1138	1,1129–1,1134
Интервал кипения	°C	196–199	196–200
Альдегид (в виде формальдегида)	масс. ч./млн.	8 макс	
Альдегид (в виде ацетальдегида)	масс. ч./млн.		10 макс
Железо	масс. ч./млн.	0,1 макс	0,1 макс
Содержание золы	масс. ч./млн.	10 макс	40 макс
Хлориды (на Cl)	масс. ч./млн.	0,5 макс	0,2 макс
Пропускание ультрафиолета	%		
200 нм		75	70
250 нм			90
275 нм		92	94
350 нм		99	98

Требование к пропусканию УФ, изложенное в таблице 1, является особенно проблематичным, и способы известного уровня техники не дают продукты, которые отвечают этому требованию. Не желая быть связанными какой-либо теорией полагают, что мера пропускания УФ чувствительна к незначительному загрязнению этиленгликолевого продукта сложными эфирами гликолята.

Другими ключевыми примесями в этиленгликоле являются 1,2–пропиленгликоль и 1,2–бутиленгликоль. Эти примеси образуются в незначительных количествах во время процесса гидрогенизации. К сожалению, их нельзя легко отделить от этиленгликоля дистилляцией. Поскольку аналитические методы, использованные в описанных выше стандартах, не способны количественно определить количество этих присутствующих компонентов, они не идентифицируются отдельно и, следовательно, включены в количество этиленгликоля, идентифицированного как присутствующий. Однако их присутствие снижает качество продукта, достигнутое в представленных ниже способах.

Какой бы метод ни использовался для производства этиленгликоля, возникают проблемы, связанные с очисткой продукта. Например, когда в потоке этиленгликоля переносится не гидрированный сложный эфир, это может привести к чрезмерному

времени пребывания или концентрациям в разделительной колонне, что, в свою очередь, может привести к образованию соединений, которые служат ингибиторами УФ, что делает невозможным соответствие требованиям к УФ для некоторых конечных применений, таких как использование при получении прозрачных пластиковых бутылок и тому подобные. Кроме того, соединения, которые являются ингибиторами УФ, могут присутствовать в потоке, выделяемом из реакции гидрирования, и может быть трудно отделить их от желательного этиленгликоля.

Другая проблема относится к присутствию диэтиленгликоля в потоке продукта, удаляемом после реакции гидрогенизации. Также может быть трудно отделить его от этиленгликоля. Еще более проблематичным является отделение соединений, которые имеют летучесть между этим показателем для этиленгликоля и диэтиленгликоля. Одним таким соединением является сложный эфир этиленгликоля и алкоксиуксусной кислоты, такой как метоксиуксусная кислота. Принимая во внимание количество потенциальных реакций, которые могут протекать либо при гидрогенизации, либо во время самого разделения, вероятно, что будут образовываться другие трудноотделимые компоненты. Хотя они могут присутствовать только в незначительных количествах, их присутствие будет снижать качество продукта, и поэтому желательно, чтобы они были отделены.

Помимо того, что удаление сложного эфира алкоксиуксусной кислоты является проблематичным, присутствие алкоксиуксусной кислоты, такой как метоксиуксусная кислота, является проблематичным, поскольку ее трудно отделить от этиленгликоля, так как они имеют близкие температуры кипения и могут образовывать азеотроп. Кроме того, как подробно описано выше, она может эстерифицироваться с этиленгликолем.

Другим компонентом, который может присутствовать там, где произошла этерификация в восходящем потоке, и который может образовывать азеотроп с этиленгликолем, затрудняя его отделение, является диметилдигликолят. Подобные проблемы могут быть отмечены с другими диалкилдигликолями. В связи с этим следует понимать, что диалкилдигликолят является диалкиловым эфиром дигликолевой кислоты. Аналогично, диметилдигликолят является диметиловым эфиром дигликолевой кислоты.

Поэтому желательно предложить способ очистки этиленгликоля, полученного любым способом, который позволяет уменьшить и, предпочтительно, решить одну или более из проблем, связанных со способами известного уровня техники. Особенно желательно предоставить способ, который позволяет получать продукт этиленгликоля, который соответствует и, предпочтительно, превосходит стандарт для требуемого продукта.

Таким образом, согласно первому аспекту данного изобретения, представлен способ очистки этиленгликоля из неочищенного потока этиленгликоля, где способ включает:

(а) пропускание потока неочищенного этиленгликоля в первую дистилляционную колонну, в которой легкие соединения в неочищенном потоке отделяют в верхней (головной) части, и неочищенный поток этиленгликоля, из которого удалены легкие

компоненты, удаляют из донной части или рядом с донной частью первой дистилляционной колонны;

(b) пропускание неочищенного потока этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты, удаленного из нижней (донной) части или рядом с нижней (донной) частью первой дистилляционной колонны, во вторую дистилляционную колонну, в которой очищенный этиленгликоль отделяют и извлекают из тяжелых компонентов, присутствующих в неочищенном потоке этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты;

(c) удаление потока из донной части или рядом с донной частью второй дистилляционной колонны, где поток содержит остаточный этиленгликоль вместе с диэтиленгликолем и тяжелыми соединениями, и пропускание указанного потока в третью дистилляционную колонну, в которой тяжелые соединения отделяют от потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль;

(d) удаление потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль из третьей дистилляционной колонны и пропускание указанного потока в четвертую дистилляционную колонну, в которой этиленгликоль отделяют от диэтиленгликоля.

Если этиленгликоль был получен эстерификацией гликолевой кислоты с последующей гидрогенизацией, неочищенный поток этиленгликоля обычно сначала обрабатывают в алканольной дистилляционной колонне, в которой воду и спирт удаляют до того, как неочищенный поток пропускают в первую дистилляционную колонну на стадии (a).

Способом в соответствии с данным изобретением, по крайней мере, некоторые из проблем, связанных со способом известного уровня техники, решаются и, предпочтительно, преодолеваются.

Алканольная дистилляционная колонна может иметь любую подходящую конфигурацию. В общем, она является насадочной колонной. Она может работать в любых подходящих условиях при условии, что они позволяют отделять воду и спирт из потока этиленгликоля. В общем, она работает под давлением ниже атмосферного давления. В одном варианте, она может работать под давлением в головной части колонны от около 20 кПа до около 40 кПа или при около 30 кПа. Алканольная дистилляционная колонна может работать при любых подходящих давлениях, подходящие давления включают от около 155°C до около 175°C или около 165°C.

Вода и алканол, отделенные от этиленгликоля, могут быть рециркулированы в предыдущие реакции. Если предыдущие реакции включают эстерификацию, рециклом может быть реактор эстерификации. Вода может быть отделена от алканола до возврата алканола в реактор эстерификации. Если эстерификацию проводят с метанолом, то это метанол или метанол и вода, которые рециркулированы в реактор эстерификации.

Любой 2-алкоксиэтанол, присутствующий в потоке, пропускаемом в алканольную дистилляционную колонну, удаляют из потока этиленгликоля потоком алканола, такого как метанол, и/или воды, и тем самым отделяют от любого алкилгликолята,

присутствующего в неочищенном потоке этиленгликоля. Это является особым преимуществом данного изобретения. Алкилгликолят пропускают в потоке этиленгликоля в первую дистилляционную колонну. Если эстерификацию проводят с метанолом, воду/2-метоксиэтанол отделяют от любого метилгликолята, который присутствует в неочищенном потоке этиленгликоля, и воду/2-метоксиэтанол пропускают в этом потоке в первую дистилляционную колонну.

Первая дистилляционная колонна может иметь любую подходящую конфигурацию. В общем, она является насадочной колонной. Она может работать в любых подходящих условиях при условии, что она позволяет отделять легкие компоненты, присутствующие в потоке, от потока, содержащего поток этиленгликоля. В связи с этим должно быть понятно, что "легкими" компонентами являются такие, которые имеют более низкую температуру кипения, чем этиленгликоль, и поэтому могут быть удалены из потока этиленгликоля и удалены в головной части колонны.

В общем, первая дистилляционная колонна может работать под давлением ниже атмосферного давления. В одном варианте, она может работать под давлением в головной части колонны от около 10 кПа до около 20 кПа или при около 15 кПа. Температура в донной части колонны может составлять от около 140°C до около 160°C, или от около 145°C до около 150°C или около 147°C.

В первой дистилляционной колонне легкие вещества отделяют от этиленгликоля. Если этиленгликоль получен эстерификацией с последующей гидрогенизацией, легкие вещества могут содержать один или оба из алкилгликолята, 2-гидроксиалкил-1,3-диоксолана. Если метанол применяют в процессе эстерификации, легкие вещества могут содержать один или оба из метилгликолята и 2-гидрокси-метил-1,3-диоксолана. Легкие вещества также могут включать, например, 1,2-пропиленгликоль и/или 1,2-бутиленгликоль. Эти легкие промежуточные соединения удаляют из головной части колонны. Особенным преимуществом способа является способность удалять легкие вещества, такие как диоксолан, при низком давлении. Если виды алкила, применяемые для получения алкилгликолята, достаточно большие, алкилгликолят не будет являться частью удаленного потока легких веществ.

Чтобы обеспечить полное отделение легких компонентов, некоторая часть этиленгликоля может быть пропущена сверху. Удаленный поток легких компонентов может быть рециркулирован в предыдущие способы. В одном варианте, он может быть рециркулирован в реакцию гидрогенизации. Так как удаленный поток легких веществ рециркулирован, любой этиленгликоль, удаленный из потока, не будет потерян из всего процесса и, следовательно, экономичность системы не будет нарушена.

Неочищенный поток этиленгликоля, имеющий более высокую концентрацию этиленгликоля, чем поток, подаваемый в первую дистилляционную колонну, который выделяют из донной части первой дистилляционной колонны, пропускают во вторую дистилляционную колонну.

Вторая дистилляционная колонна может иметь любую подходящую

конфигурацию. В общем, она является насадочной колонной. Она может работать в любых подходящих условиях при условии, что она позволяет отделять этиленгликоль от тяжелых компонентов, включая диэтиленгликоль и гликолят этиленгликоля. Должно быть понятно, что "тяжелыми" компонентами являются такие, которые имеют более высокую температуру кипения, чем этиленгликоль.

В общем, вторая дистилляционная колонна может работать под давлением ниже атмосферного давления. В одном варианте, она может работать под давлением от около 6 кПа до около 10 кПа или при около 8 кПа в головной части колонны. Температура в донной части колонны может составлять от около 140°C до около 160°C, или от около 145°C до около 150°C. Давление в донной части колонны может быть от около 8 кПа до около 11 кПа или от около 9 кПа до около 10 кПа.

Этиленгликоль обычно восстанавливают в виде боковой фракции. Боковая фракция берется из любой подходящей точки, но обычно ее удаляют в момент, предшествующий моменту, в который поток из первой дистилляционной колонны загружают во вторую дистилляционную колонну.

Для того, чтобы способствовать чистому отделению этиленгликоля от тяжелых компонентов без нарушения операционной способности второй дистилляционной колонны, незначительной части этиленгликоля позволяют проскользнуть в поток, выделенный из донной части второй дистилляционной колонны, содержащий диэтиленгликоль и сложные эфиры.

Любое подходящее количество этиленгликоля может проскальзывать в поток, выделенный из донной части второй дистилляционной колонны, содержащий диэтиленгликоль и сложные эфиры, при условии, что оно является незначительным количеством.

Нижний поток (поток из донной части) из второй дистилляционной колонны, который содержит некоторое количество этиленгликоля, диэтиленгликоль и сложные эфиры, пропускают в третью дистилляционную колонну. В одном варианте, от около 2% до около 5% или от около 3% до около 4% моноэтиленгликоля может проскальзывать в нижние части колонок.

Третья дистилляционная колонна может иметь любую подходящую конфигурацию. В общем, она является насадочной колонной. Она может работать в любых подходящих условиях при условии, что она позволяет отделять тяжелые сложные эфиры этиленгликоля от диэтиленгликоля и оставшегося этиленгликоля.

В общем, третья дистилляционная колонна может работать под давлением ниже атмосферного давления. В одном варианте, она может работать под давлением от около 2 кПа до около 8 кПа или при от около 3 кПа до около 6 кПа или при около 4 кПа в головной части колонны.

Тяжелые сложные эфиры удаляют из донной части третьей дистилляционной колонны. Сложными эфирами, удаленными в этом потоке, могут быть один или более из гликолята этиленгликоля, продукта эстерификации алкилгликолята, обычно

моноэтиленгликолята, и гликолевой кислоты. В предпочтительном варианте, третья дистилляционная колонна работает так, что поток, удаленный из головной части колонны, который содержит этиленгликоль и диэтиленгликоль, по существу не содержит сложные эфиры.

Поток, выделенный из донной части третьей дистилляционной колонны, который содержит сложные эфиры и любые другие тяжелые побочные продукты, может быть рециркулирован в предыдущий реактор гидрогенизации, где может образовываться дополнительный этиленгликоль, и таким образом удаление тяжелых продуктов не являются потерей продукта для системы. Однако обычно производится продувка из потока рецикла, чтобы предотвратить накопление тяжелых компонентов в системе.

Поток, содержащий этиленгликоль и диэтиленгликоль, пропускают в четвертую дистилляционную колонну. Четвертая дистилляционная колонна может иметь любую подходящую конфигурацию. В общем, она является насадочной колонной. Она может работать в любых подходящих условиях при условии, что она позволяет отделять этиленгликоль от диэтиленгликоля.

В общем, четвертая дистилляционная колонна может работать под давлением ниже атмосферного давления. В одном варианте, она может работать под давлением от около 2 кПа до около 4 кПа или при около 3 кПа в головной части колонны. Температуры на дне составляют от около 150°C до около 175°C.

Диэтиленгликоль, который сам является полезным продуктом, удаляют со дна четвертой дистилляционной колонны. Этиленгликоль, который проскакивает из второй дистилляционной колонны, удаляют из четвертой дистилляционной колонны из потока, выделенного из ее головной части. Он может быть выделен или он может быть возвращен во вторую делительную колонну.

С помощью цепочки дистилляционных колонн в соответствии с данным изобретением, особенно при работе в вакууме, можно осуществить желаемое разделение и получить этиленгликоль высокой чистоты. Это также позволяет отделить диэтиленгликоль, полезный побочный продукт. Способ позволяет преодолеть риск возникновения реакций транс-эстерификации, происходящих во время разделения, что является проблемой способов известного уровня техники.

В альтернативном варианте, третья дистилляционная колонна может быть сконфигурирована для отделения моноалкиленгликолята и других компонентов, которые легче, чем головной погон диэтиленгликоля. В этом варианте восстановленный поток может быть возвращен во вторую дистилляционную колонну так, что моноэтиленгликоль может быть восстановлен.

Компоненты, имеющие летучесть между моноэтиленгликолем и диэтиленгликолем, могут накапливаться в петле между второй и третьей колоннами, и, таким образом, может производиться продувка. Этими компонентами могут быть метоксиуксусная кислота и этиленгликоль-метоксиацетат. Продувка может быть возвращена к гидрогенизации.

В этом варианте, четвертая колонна отделяет диэтиленгликоль в боковом погоне над подачей тяжелых сложных эфиров на дно колонны. В этом варианте, нижний поток может быть рециркулирован в гидрогенизацию с продувкой для контроля накопления любых тяжелых веществ, которые не гидрируются. Головной поток из четвертой колонны будет содержать диэтиленгликоль и любые легкие компоненты, такие как моноэтиленгликоль и вода, которые образуются в результате реакций в этой колонне. Головной поток рециркулируют во вторую колонну для восстановления моноэтиленгликоля с продувкой до гидрогенизации для контроля потенциального накопления компонентов в этом цикле рециркуляции.

Способом в соответствии с данным изобретением может быть получен моноэтиленгликоль высокой чистоты. Может быть достигнута чистота порядка 99,9% или выше.

Далее способ описан с помощью примера со ссылкой на прилагаемый чертеж, в котором:

на фигуре 1 представлена схема одного варианта в соответствии с данным изобретением.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что чертежи являются схематичными, и что другие элементы оборудования, такие как барабаны с обратным холодильником, насосы, вакуумные насосы, компрессоры, рециркуляционные газовые компрессоры, датчики температуры, датчики давления, предохранительные клапаны, регулирующие клапаны, регуляторы потока, регуляторы уровня и тому подобное могут потребоваться на коммерческой установке. Предоставление таких вспомогательных элементов оборудования не является частью настоящего изобретения и соответствует общепринятой практике химической инженерии.

Способ будет обсуждаться в связи со способом, в котором этиленгликоль получен эстерификацией гликолевой кислоты с метанолом с последующей гидрогенизацией. Однако следует понимать, что он может быть в равной степени подходящим для очистки этиленгликоля, полученного альтернативными способами.

Там, где произошла эстерификация и гидрогенизация, поток неочищенного этиленгликоля будет проходить по линии 1 в алканольную дистиляционную колонну 2, где алканол, такой как метанол и вода, удаляют по линии 3 из головной части алканольной дистиляционной колонны. Таким образом, могут быть рециркулированы в предыдущие способы.

Оставшийся неочищенный поток этиленгликоля удаляют из донной части алканольной дистиляционной колонны и пропускают по линии 4 в первую дистиляционную колонну 5. Там, где нет необходимости в алканольной дистиляционной колонне, например, где этиленгликоль получают способом, отличным от способа, требующего эстерификации с последующей гидрогенизацией, этиленгликоль пропускают непосредственно в первую дистиляционную колонну 5.

Легкие компоненты, отделенные от этиленгликоля, удаляют из головной части

дистилляционной колонны 5 по линии 6. Некоторое количество этиленгликоля проскальзывает в этот поток для того, чтобы обеспечить полное отделение.

Поток этиленгликоля с пониженным содержанием легких компонентов удаляют из донной части дистилляционной колонны 5 и пропускают по линии 7 во вторую дистилляционную колонну 8, где этиленгликоль отделяют от тяжелых компонентов. Очищенный этиленгликоль восстанавливают из второй дистилляционной колонны 8. Это обычно происходит в виде бокового погона через линию 9. Головной поток может быть удален. Он может содержать моноэтиленгликоль и незначительные количества воды и других легких составляющих, которые получены реакцией в колонне.

Этот головной поток, если присутствует, может быть пропущен в алканольную делительную колонну для отделения воды и так, чтобы моноэтиленгликоль был восстановлен.

Поток 10 восстанавливают из донной части второй дистилляционной колонны 8, и поток, содержащий остаточный этиленгликоль вместе с диэтиленгликолем и тяжелые соединения, пропускают в третью дистилляционную колонну 11. В третьей дистилляционной колонне 11 тяжелые соединения, такие как сложные эфиры, отделяют и удаляют из донной части колонны по линии 12. Этиленгликоль и диэтиленгликоль удаляют из головной части третьей дистилляционной колонны 11 по линии 13 и пропускают в четвертую дистилляционную колонну 14, где разделяют этиленгликоль и диэтиленгликоль. Этиленгликоль восстанавливают из головной части четвертой дистилляционной колонны 14 по линии 15. Он может быть восстановлен непосредственно, или он может быть рециркулирован во вторую дистилляционную колонну 8. Диэтиленгликоль восстанавливают по линии 16 из донной части четвертой дистилляционной колонны 14.

Данное изобретение далее описано со ссылкой на следующие примеры.

### **Пример 1**

Способ в соответствии с данным изобретением может быть исследован с применением ряда из трех пилотных колонн диаметром 1-дюйма, соединенных в ряд. Неочищенный поток моноэтиленгликоля получают серией реакций, содержащей гидрокарбонилирование формальдегида, эстерификацию продукта гликолевой кислотой с метанолом и гомогенную гидрогенизацию сложного эфира гликолевой кислоты.

Этот неочищенный поток загружают в колонну с низким кипением, где выделяют верхний и нижний потоки. Нижний поток затем пропускают в колонку с неочищенным моноэтиленгликолем, где выделяют верхний и нижний потоки. Нижний поток затем пропускают в колонну с моноэтиленовым продуктом, из которого восстанавливают моноэтиленгликоль в виде бокового погона.

Рабочие условия и результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1**

Колонна с низким кипением	Колонка с неочищенными	Колонна с продуктом МЭГ	Итог
---------------------------	------------------------	-------------------------	------

		легкими МЭГ				
Скорость подачи	100 г/ч	Скорость подачи	63 г/ч	Скорость подачи	60 г/ч	Общее восстановление моноэтиленгликоля 90,2%
Температура подачи	30 С	Температура подачи	80 С	Температура подачи	80 С	Чистота моноэтиленгликоля 99,96% масс.
Разделение кубового остатка	63%	Разделение кубового остатка	95%	Разделение кубового остатка	8%	
Флегмовое число	140 г/ч	Флегмовое число	210 г/ч	Флегмовое число	400 г/ч	
Температура кипения с обратным холодильником	33 С	Температура кипения с обратным холодильником	125 С	Температура кипения с обратным холодильником	82С	
Давление	225 мм. рт. ст.	Давление	113 мм. рт. ст.	Давление	68 мм. рт. ст.	

Типовые концентрации, найденные в потоках из трех колонн, представлены в таблице 2.

**Таблица 2**

	Сырье	Верхние погоны	Нижние погоны	Боковой погон
<b>Колонна 1</b>				
Концентрация потока моноэтиленгликоля % масс.	59,7	0,0	94,5	Не присутствует
Разделение потока %	100	36,8	63,2	Не присутствует
<b>Колонна 2</b>				
Концентрация потока моноэтиленгликоля % масс.	94,5	88,7	94,7	Не присутствует

Разделение потока %	100	4,9	95,1	Не присутствует
<b>Колонна 3</b>				
Концентрация потока моноэтиленгликоля % масс.	94,7	98,6	51,3	99,9
Разделение потока %	100	10	80	10

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки этиленгликоля из неочищенного потока этиленгликоля, включающий:

(а) пропускание потока неочищенного этиленгликоля в первую дистилляционную колонну, в которой легкие соединения в неочищенном потоке отделяют в верхней части, и неочищенный поток этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты, удаляют из донной части или рядом с донной частью первой дистилляционной колонны;

(б) пропускание неочищенного потока этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты, удаленного из донной части или рядом с донной частью первой дистилляционной колонны, во вторую дистилляционную колонну, в которой очищенный этиленгликоль отделяют и извлекают из тяжелых компонентов, присутствующих в неочищенном потоке этиленгликоля, из которого удалены легкие компоненты;

(с) удаление потока из донной части или рядом с донной частью второй дистилляционной колонны, где поток содержит остаточный этиленгликоль вместе с диэтиленгликолем и тяжелыми соединениями, и пропускание указанного потока в третью дистилляционную колонну, в которой тяжелые соединения отделяют от потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль;

(d) удаление потока, содержащего этиленгликоль и диэтиленгликоль из третьей дистилляционной колонны и пропускание указанного потока в четвертую дистилляционную колонну, в которой этиленгликоль отделяют от диэтиленгликоля.

2. Способ по пункту 1, где поток неочищенного этиленгликоля сначала обрабатывают в алканольной дистилляционной колонне, в которой удаляют воду и алканол до пропускания неочищенного потока в первую дистилляционную колонну на стадии (а).

3. Способ по пункту 1 или 2, где каждая дистилляционная колонна работает под давлением ниже атмосферного давления.

4. Способ по пункту 2, где алканольная дистилляционная колонна работает под давлением в верхней части колонны от около 20 кПа до около 40 кПа или под давлением около 30 кПа.

5. Способ по любому из пунктов 1–4, где первая дистилляционная колонна работает под давлением в верхней части колонны от около 10 кПа до около 20 кПа или под давлением около 15 кПа.

6. Способ по любому из пунктов 1–5, где вторая дистилляционная колонна работает под давлением в верхней части колонны от около 6 кПа до около 10 кПа или под давлением около 8 кПа.

7. Способ по любому из пунктов 1–6, где третья дистилляционная колонна работает под давлением в верхней части колонны от около 4 кПа до около 8 кПа или под давлением около 6 кПа.

8. Способ по любому из пунктов 1–7, где четвертая дистилляционная колонна работает под давлением от около 2 кПа до около 4 кПа или под давлением около 3 кПа в

верхней части колонны.

По доверенности

ФИГ. 1

