

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 10 月 8 日 (08.10.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/149646 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 8/24 (2006.01) C07C 43/30 (2006.01)
B01J 8/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/075078
- (22) 国际申请日: 2015 年 3 月 26 日 (26.03.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410128524.9 2014 年 4 月 1 日 (01.04.2014) CN
- (71) 申请人: 山东玉皇化工有限公司 (SHANDONG YUHUANG CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省东明县武胜工业开发区, Shandong 274512 (CN)。清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 王金福 (WANG, Jinfu); 中国北京市海淀区清华大学化工系, Beijing 100084 (CN)。唐强 (TANG, Qiang); 中国北京市海淀区清华大学化工

系, Beijing 100084 (CN)。王胜伟 (WANG, Shengwei); 中国山东省东明县武胜工业开发区, Shandong 274512 (CN)。王铁峰 (WANG, Tiefeng); 中国北京市海淀区清华大学化工系, Beijing 100084 (CN)。陈双喜 (CHEN, Shuangxi); 中国山东省东明县武胜工业开发区, Shandong 274512 (CN)。王玉强 (WANG, Yuqiang); 中国山东省东明县武胜工业开发区, Shandong 274512 (CN)。

(74) 代理人: 北京睿邦知识产权代理事务所 (普通合伙) (RUIBANG & PARTNERS); 中国北京市东城区夕照寺街 4 号东玖大厦 B 座 409 室, Beijing 100061 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: FLUIDIZED BED APPARATUS AND METHOD FOR PREPARING POLYMETHOXY DIMETHYLETHER FROM METHYLAL AND PARAFORMALDEHYDE

(54) 发明名称: 一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法

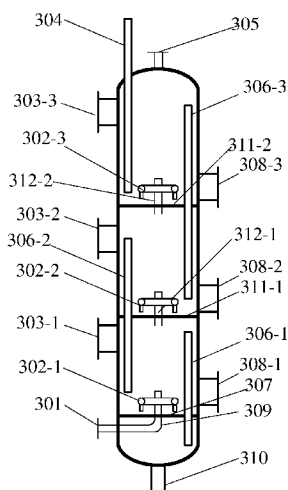


图 3 / FIG. 3

(57) Abstract: A fluidized bed apparatus and a method for preparing poly-methoxy dimethylether from methylal and paraformaldehyde. The fluidized bed apparatus comprises a gas inlet (301), gas distributors (302-1, 302-2, 302-3), catalyst filling ports (303-1, 303-2, 303-3), a gas outlet (305), a fluid inlet pipe (304), catalyst discharging ports (308-1, 308-2, 308-3), a bottom component (307) and inter-sectional components (311-1, 311-2), a gas rising channel (309) of the bottom component, gas rising channels (312-1, 312-2) of the inter-sectional components, a fluid outlet (310), a downcomer (306-1) and inter-sectional downcomers (306-2, 306-3). The process for preparing poly-methoxy dimethylether by using the apparatus comprises: introducing a fluidized gas from the gas inlet (301) through the gas rising channel (309) of the bottom component and the gas distributors (302-1, 302-2, 302-3) to a bottom bed layer, the gas rising to the gas outlet (305) and leaving from the fluidized bed; and introducing paraformaldehyde and methylal into the fluidized bed layer from the fluid inlet, the liquid descending to the fluid outlet (310) and leaving from the fluidized bed.

(57) 摘要: 一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法, 其中流化床装置包括气体入口 (301)、气体分布器 (302-1, 302-2, 302-3)、催化剂填料口 (303-1, 303-2, 303-3)、气体出口 (305)、流体入口管 (304)、催化剂卸料口 (308-1, 308-2, 308-3)、底部构件 (307) 和段间构件 (311-1, 311-2)、底部构件气体上升通道 (309)、段间构件气体上升通道 (312-1, 312-2)、流体出口 (310)、降液管 (306-1) 和段间降液管 (306-2, 306-3); 采用该装置制备聚甲氧基二甲醚的过程包括: 流化气体从气体入口 (301), 由底部构件气体上升通道 (309) 经气体分布器 (302-1, 302-2, 302-3) 通入底部床层; 气体上升至气体出口 (305) 离开流化床; 以及多聚甲醛和甲缩醛经流体入口, 进入流化床层, 以及液体下降至流体出口 (310) 离开流化床。



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法

5 技术领域

本发明属于能源化工技术领域，特别涉及一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法。

背景技术

10 柴油作为动力燃料，成为国民经济中的重要产品。尤其中国一直存在严重的柴油供需矛盾。然而，柴油的大量消耗不仅带来严重的环境污染，如雾霾等，而且给人类健康带了巨大威胁。绿色柴油添加剂可提高柴油的燃烧效率，减少柴油燃烧过程的废气（包括颗粒物，氮氧化物，CO等）。因此，开发应用绿色柴油添加剂迫在眉睫。

15 聚甲氧基二甲醚是非常具有潜力的柴油添加剂，受到广泛关注。聚甲氧基二甲醚($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$, PODE_n)是一类物质的通称。当分子链中间含3~5个甲氧基数时其氧含量(~50%)及十六烷值(70~100)都较高，物性与柴油吻合，直接作为柴油添加剂使用(添加量~20V%)可提高柴油的燃烧效率，减少柴油燃烧过程的废气（包括颗粒物，氮氧化物，CO等）排放并同时缓解柴
20 油供应不足，具有重要的环境和经济效益。

目前，多家公司和科研机构正在研究聚甲氧基二甲醚的生产工艺，但尚无工业化生产。

BP公司(US5959156A, US6160174A, US6160186A, US6392102B1等)公开了以甲醇或二甲醚为起始原料，经氧化脱氢制得甲醛，得到的甲醛进一步
25 与甲醇或二甲醚反应制得甲缩醛及聚甲氧基二甲醚的工艺。整个工艺流程包括氧化脱氢，吸附冷却，催化精馏，中和分离等过程，流程复杂，且产物中

所得 $\text{PODE}_{n \geq 1}$ 不足 10% 选择性差。BASF 公司 (US7700809B2, US20070260094A1, US7671240B2) 公开了以甲缩醛和三聚甲醛为原料, 在酸催化下合成聚甲氧基二甲醚的工艺。由于该体系中水含量低 (水质量分数 $< 1\%$), 所以反应产物中副产物少, 产物选择性较高 ($\text{PODE}_{3 \leq 5}$ 产物中含量 $\sim 20\text{wt}\%$), 流程相对简单。但是以高纯度的三聚甲醛及甲缩醛为原料, 原料成本过高。另外产物中含有较大量不适于作为柴油添加剂的 $\text{PODE}_{n \geq 5}$ 部分, 产物分离过程相对复杂。中国科学院兰州化学物理研究所 (US0056830A1, US7560599B2) 公开了以甲醇和三聚甲醛作为原料以离子液体为催化剂合成聚甲氧基二甲醚。该过程实现了三聚甲醛较高的转化率 ($\sim 90\%$), 但是催化剂价格昂贵, 回收利用困难, 同时液态离子液体给分离等操作带来困难, 工艺流程复杂。

在聚甲氧基二甲醚生产工艺中, 反应器是最重要的操作单元。反应器的设计关乎醛转化率, 产物选择性以及生产连续性和单位时间处理能力。目前专利多集中在工艺流程和催化体系方面, 关于反应器设计较少。另外, 大多工艺采用三聚甲醛作为醛单体源, 原料成本高, 严重影响工艺经济性。

在实验室研究中, 多采用间歇式反应器; 如将其直接放大到工业规模, 将面临工艺处理能力低, 生产周期长等问题。CN102249869A 公开了一种环管式反应器, 采用甲醇和三聚甲醛作原料, 离子液体作催化剂; 该发明存在反应体系温度波动大, 反应物混合不均, 物料与催化剂容易分层, 产物转化率低, 三聚甲醛成本高以及离子液体催化剂高成本、低寿命的问题。

CN102701923A 公开了配有循环冷却器的环管式反应器, 意图更好控制反应器内部温度; 然而该发明依然存在反应物混合不均, 物料与催化剂容易分层, 产物转化率低, 三聚甲醛成本高以及离子液体催化剂高成本、低寿命的问题。

存在研发能够实现聚甲氧基二甲醚的工业化生产的反应器和相关的生产工艺的需要。综上所述, 开发一种结液相返混小、反应转化率高、换热能力强、反应器效率高的反应器具有重要的工业应用价值。

发明内容

针对现有技术不足，本申请提供了一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法。

一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，所述流化床装置具有一段流化床或多段流化床，所述流化床装置底部设置底部构件；
5 当所述流化床装置具有两段以上流化床时，在所述流化床装置内部，底部构件上方依次设置一个或多个段间构件，将所述流化床装置由底部构件至所述流化床装置顶端的部分，分割为两段流化床或多段流化床；

所述流化床装置中，每段流化床上部分别设置一个催化剂填料口，每段流化床下部分别设置一个催化剂卸料口，每段流化床底部分别设置一个气体分布器；
10

位于最下段流化床的气体分布器通过底部构件气体上升通道与设置在所述流化床装置底部的气体入口相连，所述底部构件气体上升通道穿过所述底部构件；位于最下端流化床上方的各段流化床中的气体分布器，分别通过段间构件气体上升通道与位于其下方的相邻流化床段相连，所述段间构件气体上升通道分别穿过位于其下方的相邻段间构件；
15

在最上段流化床上设置流体入口管，所述流体入口管穿过所述流化床装置顶部，其两端分别位于最上段流化床内和最上段流化床外；在最下段流化床上设置降液管，所述降液管穿过所述底部构件，其两端均位于所述流化床装置内，分别位于所述底部构件两侧；在相邻两端流化床之间设置段间降液管；
20

在最下段流化床下方，所述流化床装置底部设置流体出口，在最上段流化床顶部设置气体出口。

所述降液管或所述段间降液管的顶端入口处分别设置滤网，以防止固体催化剂或固体多聚甲醛进入所述底部构件之下的反应器空间或进入相邻下段流化床中。
25

所述气体分布器为板式分布器，所述板式分布器上设置多个孔或多个喷嘴。

所述气体分布器为管式分布器。

所述管式分布器为环式结构，其环数为 1~5 环，每个环上设置多个孔或多个喷嘴。

所述底部构件气体上升通道的横截面积占所述底部构件的构件板横截面积的 0.1%~20%。

所述段间构件气体上升通道的横截面积占其所穿过的段间构件的构件板横截面积的 0.1%~20%。

10 一种利用上述流化床装置以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其具体方法为：

a. 当所述流化床装置为一段式流化床时，在反应过程中，流化气体从所述气体入口进入流化床装置，由底部构件气体上升通道经气体分布器通入底部床层；气体上升至气体出口离开流化床装置；多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管，进入流化床装置，所述流化床装置内对应的床层液面达到对应降液管入口高度后，通过该对应降液管流下，当液体下降至流体出口时离开流化床装置；

b. 当所述流化床装置具有两段以上流化床时，在反应过程中，流化气体从所述气体入口进入流化床装置，由底部构件气体上升通道经与其对应的气体分布器通入最下段流化床，经底部床层之后，通过底部床层，之后经段间构件气体上升通道进入相邻上一段流化床所设气体分布器；气体通过段间构件气体上升通道在流化床装置中逐级上升，至最上段流化床中的气体出口离开流化床装置；多聚甲醛和甲缩醛混合后经流体入口管，进入最上段流化床内；最上段流化床内对应的床层液面达到对应降液管或对应段间降液管的入口高度后，溢流经该对应的降液管或段间降液管进入相邻下一段流化床内；液体经各段流化床对应的降液管或段间降液管逐级下降，至流体出口时离开

流化床装置。

所述流化床装置在各段流化床筒壁外侧设置夹套控温装置并与其相连。

所述该夹套控温装置中所采用的换热介质为热水、蒸汽、导热油和冷却水中的一种或多种。

5 所述流化床装置的材质为碳钢或不锈钢。

所述流化床装置中各段流化床的床层温度分别为 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

所述流化床装置中各段流化床的床层操作压力分别为常压 $\sim 0.5\text{ MPa}$ 。

本发明的有益效果为：

10 本发明以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，能够实现以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的从先前的实验室研究到大规模工业化的突破。

15 本发明以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，采用了流化气体从下到上流动、液体（可包括原料和产物）从上到下的逆流工艺，从而提高反应推动力、改善产物分布。利用传统的固定床很难实现这种逆流工艺，从而难以获得这些优点。

本发明以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，设置了降液管，用于将底部床层液面超出降液管入口的液体引导到底部床层以下的部分，能够使得逆流工艺的实现更容易，进一步提高反应推动力、改善产物分布。

20 本发明以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，在降液管的入口处设置滤网，能够防止固体催化剂或固体多聚甲醛进入底部构件之下的反应器空间，从而防止催化剂等流失，使得催化剂维持在设定的最佳填充量范围，使得反应器稳定的运转。

25 本发明以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，优选采用固体酸作为催化剂，相比于先前技术中采用离子液体作为催化剂，催化剂价格大大降低，更容易回收利用，易于进行分离，简化了工艺流程。

相比于传统的环管式反应器，根据本发明实施例的流化床装置使催化剂分散更均匀，醛转化率更高。

附图说明

5 图 1 为本发明的一种一段式流化床装置的结构示意图；

图中标号：101-气体入口；102-气体分布器；103-催化剂填料口；104-流体入口管；105-气体出口；106-降液管；107-底部构件；108-催化剂卸料口；109-底部构件气体上升通道；110-流体出口；

图 2 为本发明的一种两段式流化床装置的结构示意图；

10 图中标号：201-气体入口；202-1、202-2-气体分布器；203-1、203-2-催化剂填料口；204-流体入口管；205-气体出口；206-1-降液管；206-2-段间降液管；207-底部构件；208-1、208-2-催化剂卸料口；209-底部构件气体上升通道；210-流体出口；211-段间构件、212-段间构件气体上升通道；

图 3 为本发明的一种三段式流化床装置的结构示意图；

15 图中标号：301-气体入口；302-1、302-2、302-3-气体分布器；303-1、303-2、303-3-催化剂填料口；304-流体入口管；305-气体出口；306-1-降液管；、306-2、306-3-段间降液管；307-底部构件；308-1、308-2、308-3-催化剂卸料口；309-底部构件气体上升通道；310-流体出口；311-1、311-2-段间构件；312-1、312-2-段间构件气体上升通道。

20

具体实施方式

本发明提供了一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置及方法，下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。

需要说明的是，本文中的“底部床层”是指位于流化床装置最底部的一段床层。床层是填装催化剂的各段流化床。另外，在采用多段流化床结构的情况下，每段流化床具有对应的床层。

本文中的“底部构件”是指位于流化床装置底部的构件。构件用于分隔床层，保证床层间不串料。另外，在采用多段流化床结构的情况下，相邻段流化床之间设置有段间构件，用于将整体流化床装置分隔为多段流化床。

多聚甲醛是甲醛聚合度一般为 8-100 的直链聚合物，相比三聚甲醛熔点高，在甲缩醛中溶解性较差，但是成本相对三聚甲醛低 50% 左右。

一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，所述流化床装置具有一段流化床或多段流化床，所述流化床装置底部设置底部构件 107、207 或 307；当所述流化床装置具有两段以上流化床时，在所述流化床装置内部，底部构件 107、207 或 307 上方依次设置一个或多个段间构件 211、311-1 或 311-2，将所述流化床装置由底部构件 107、207 或 307 至所述流化床装置顶端的部分，分割为两段流化床或多段流化床；

所述流化床装置中，每段流化床上部分别设置一个催化剂填料口 103、203-1、203-2、303-1、303-2 或 303-3，每段流化床下部分别设置一个催化剂卸料口 108、208-1、208-2、308-1、308-2 或 308-3，每段流化床底部分别设置一个气体分布器 102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3；

位于最下段流化床的气体分布器 102、202-1 或 302-1 通过底部构件气体上升通道 109、209 或 309 与设置在所述流化床装置底部的气体入口 101、201 或 301 相连，所述底部构件气体上升通道 109、209 或 309 穿过所述底部构件 107、207 或 307；位于最下端流化床上方的各段流化床中的气体分布器 202-2、302-2 或 302-3，分别通过段间构件气体上升通道 212、312-1 或 312-2 与位于其下方的相邻流化床段相连，所述段间构件气体上升通道 212、312-1 或 312-2 分别穿过位于其下方的相邻段间构件 211、311-1 或 311-2；

在最上段流化床上设置流体入口管 104、204 或 304，所述流体入口管 104、204 或 304 穿过所述流化床装置顶部，其两端分别位于最上段流化床内和最上段流化床外；在最下段流化床上设置降液管 106、206-1 或 306-1，所述降液管 106、206-1 或 306-1 穿过所述底部构件 107、207 或 307，其两端均位

于所述流化床装置内，分别位于所述底部构件 107、207 或 307 两侧；在相邻两端流化床之间设置段间降液管 206-2、306-3 或 306-3；

在最下段流化床下方，所述流化床装置底部设置流体出口 110、210 或 310，在最上段流化床顶部设置气体出口 105、205 或 305。

5 所述降液管 106、206-1 或 306-1 或所述段间降液管 206-2、306-3 或 306-3 的顶端入口处分别设置滤网，以防止固体催化剂或固体多聚甲醛进入所述底部构件 107、207 或 307 之下的反应器空间或进入相邻下段流化床中。

所述气体分布器 102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3 为板式分布器，所述板式分布器上设置多个孔或多个喷嘴。

10 所述气体分布器 102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3 为管式分布器。

所述管式分布器为环式结构，其环数为 1~5 环，每个环上设置多个孔或多个喷嘴。

15 所述底部构件气体上升通道 109、209 或 309 的横截面积占所述底部构件 107、207 或 307 的构件板横截面积的 0.1%~20%。

所述段间构件气体上升通道 212、312-1 或 312-2 的横截面积占其所穿过的段间构件 211、311-1 或 311-2 的构件板横截面积的 0.1%~20%。

实施例 1

20 本实施例装置结构如图 1 所示，在该实施例的流化床装置中，床层为一段，床体是指整个流化床装置的外体；床层是指每一段流化床；本实施例中流化床装置包括设置在流化床装置顶部的流体入口管 104 及气体出口 105、设置在流化床装置上部的催化剂填料口 103、设置在流化床装置下部的催化剂卸料口 108、设置在流化床装置底部的气体入口 101 及流体出口 110、设置在流化床装置内部底端的底部构件 107、安装在底部构件 107 上的气体上升
25 通道 109 和降液管 106、位于在气体上升通道 9 之上并与气体上升通道 9 在气体流动上连通的气体分布器 102。气体分布器可以通过气体上升通道 109

与底部构件连接。

本实施例中，气体分布器 102 可以采用管式分布器，其特征在于采用环式结构，环数为 1~5 环，优选 2~3 环，环上开孔或设置喷嘴，气体上升通道 109 截面积占底部构件 107 横截面积的 0.1~20%，优选 0.1~5%，更优选为 3%-4%。气体分布器 102 也可以为板式分布器，该板式分布器由在作为段间构件或底部部件的构件板上打孔而形成，打孔率可以为 0.1~20%，优选 0.1~5%，更优选为 3%-4%。

所述流化床装置材质可以采用碳钢或不锈钢。

所述流化床装置用于以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的过程可以包括：将固体酸催化剂颗粒由催化剂填料口 103 装入流化床装置内，固含率为 5%~40%，优选 5%~20%，更优选为 10%-15%。催化剂待失活之后，经催化剂卸料口 108 卸出。催化剂填料口 103 和催化剂卸料口 108 均设置于流化床装置的筒壁上。在本实施例中，催化剂为固定酸，例如为分子筛、离子交换树脂等。多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管 104 进入流化床装置内，在本实施例中，经混合的多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管 104 进入流化床装置内，在送入流体入口管 104 之前将多聚甲醛和甲缩醛混合，这样有利于固体物料输送；床层液面达到降液管 106 入口高度后，液体经降液管 106 进入流化床装置底部，从流体出口 110 离开流化床装置。流化气体从气体入口 101，经底部构件气体上升通道 109 进入气体分布器 102。本实施例的一个优选方案，流化气体为惰性气体。本实施例的另一个优选方案，流化气体为甲缩醛过热蒸汽，甲缩醛既用作反应物也用作流化气体的优势在于能够减少副产物，提高反应转化率。流化气体通入床层使床层完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后流化气体经气体出口 105 离开流化床装置。床层温度为 40 °C~120 °C，优选 80 °C-100 °C，更优选为 85 °C-95 °C，床层温度过高，催化剂容易失活，从而寿命易受影响，而温度过低，催化剂活性差，反应速率会变慢。床层操作压力可以为常压~0.5MPa。

所述流化床装置可以在筒壁处设置夹套控温装置，其换热介质可采用热水、蒸汽、导热油核冷却水等中的一种或多种。

5 根据本实施例的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，能够实现以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的从先前的实验室研究到大规模工业化的突破。

根据本实施例的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，采用了流化气体从下到上流动、液体（可包括原料和产物）从上到下的逆流工艺，从而提高反应推动力、改善产物分布。利用传统的固定床很难实现这种逆流工艺，从而难以获得这些优点。

10 根据本实施例的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，设置了降液管，用于将底部床层液面超出降液管入口的液体引导到底部床层以下的部分，能够使得逆流工艺的实现更容易，进一步提高反应推动力、改善产物分布。

15 根据本实施例的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，在降液管的入口处设置滤网，能够防止固体催化剂或固体多聚甲醛进入底部构件之下的反应器空间，从而防止催化剂等流失，使得催化剂维持在设定的最佳填充量范围，使得反应器稳定的运转。

20 根据本实施例的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，优选采用固体酸作为催化剂，相比于先前技术中采用离子液体作为催化剂，催化剂价格大大降低，更容易回收利用，易于进行分离，简化了工艺流程。

相比于传统的环管式反应器，根据本实施例的流化床装置使催化剂分散更均匀，醛转化率更高。

实施例 2

25 本实施例装置结构如图 2 所示，在该实施例的流化床装置中，床层分为两段。该流化床装置包括床体、设置在流化床装置顶部的流体入口管 204 及

气体出口 205，分别设置在上段流化床和下段流化床的上部的催化剂填料口 203-1、203-2，分别设置在上段流化床和下段流化床的下部的催化剂卸料口 208-1、208-2，设置在流化床装置底部的气体入口 201 及流体出口 210，设置在流化床装置内部底端的底部构件 207，安装在底部构件 207 上的底部构件气体上升通道 209 和降液管 206-1，位于底部构件气体上升通道 209 之上并与气体上升通道 209 在气体流动上连通的气体分布器 202-1，设置在流化床装置内部中段的段间构件 211，安装在段间构件 211 上的段间构件气体上升通道 212 及段间降液管 206-2，连接在段间构件气体上升通道 212 上的气体分布器 202-2。

在本发明实施例中，气体分布器 202-1、202-2 可以采用管式分布器，其特征在于采用环式结构，环数为 1~5 环，优选 2~3 环，环上开孔或设置喷嘴，气体上升通道 209 截面积占底部构件 207 横截面积的 0.1~20%，优选 0.1~5%，更优选为 3%-4%；段间构件气体上升通道 212 截面积占段间构件 211 横截面积的 0.1~20%，优选 0.1~5%，更优选为 3%-4%。气体分布器 202-1、202-2 也可以为板式分布器，该板式分布器由在作为段间构件或底部部件的构件板上打孔而形成。

所述两段式流化床装置用于以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的过程可以包括：将固体酸催化剂颗粒由催化剂填料口 203-1、203-2 装入两段流化床内，固含率为 5%~40%，优选 5%~20%，更优选为 10%-15%。多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管 204 进入该两段流化床中位于流化床装置上部的一段流化床（下文简称之为上段流化床）内，在本实施例中，经混合的多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管 204 进入流化床装置内，在送入流体入口管 104 之前将多聚甲醛和甲缩醛混合，这样有利于固体物料输送；与该上段流化床对应的床层液面达到段间降液管 206-2 的入口高度后，液体经段间降液管 206-2 的进入该两段流化床中位于流化床装置下部的一段流化床（下文简称之为下段流化床）；与该下段流化床对应的床层液面达到降液管 206-1 的入口

高度后，液体经降液管 206-1 进入流化床装置底部，从流体出口 210 离开流化床装置。流化气体从气体入口 201，经底部构件气体上升通道 209 进入气体分布器 202-1。本实施例的一个优选方案，流化气体为惰性气体。本实施例的另一优选方案，流化气体为甲缩醛过热蒸汽，甲缩醛既用作反应物也用作流化气体的优势在于能够减少副产物，提高反应转化率。流化气体通入与下段流化床对应的床层使其完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后流化气体经段间构件 211 上的段间构件气体上升通道 212 进入气体分布器 202-2，流化气体通入与上段流化床对应的床层使其完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后流化气体经气体出口 205 离开流化床装置。床层温度分别为 40 °C~120 °C，优选 80 °C~100 °C，更优选为 85 °C~95 °C，床层温度过高，催化剂容易失活，从而寿命易受影响，而温度过低，催化剂活性差，反应速率会变慢。床层操作压力可以为常压~0.5MPa。

本实施例的由甲缩醛和多聚甲醛制聚甲氧基二甲醚的两段式流化床装置，具有单段流化床的前述优点，而且相比一段式流化床，能够使多聚甲醛的单程转化率提高。

实施例 3

本实施例装置结构如图 3 所示，在该实施例的流化床装置中，床层分为三段，自上而下为第一段流化床，第二段流化床和第三段流化床。该流化床装置包括床体，设置在流化床装置顶部的流体入口管 304 及气体出口 305，分别设置在第三段流化床、第二段流化床、第一段流化床上部的催化剂填料口 303-1、303-2、303-3，分别设置在第三段流化床、第二段流化床、第一段流化床下部的催化剂卸料口 308-1、308-2、308-3，设置在流化床装置底部的气体入口 301 及流体出口 310，设置在流化床装置内部底端的底部构件 307，安装在底部构件 307 上的底部构件气体上升通道 309 和降液管 306-1，位于底部构件气体上升通道 309 之上并与气体上升通道 309 在气体流动上连通的气体分布器 302-1，设置在流化床装置内部的两个段间构件 311-1、311-2，

安装在段间构件 311-1、311-2 上的段间构件气体上升通道 312-1、312-2 及降液管 306-2、306-3，连接在段间构件气体上升通道 312-1、312-2 上的气体分布器 302-2、302-3。

在本发明实施例中，气体分布器 302-2、302-3 可以采用管式分布器，其特征
5 在于采用环式结构，环数过少气体分布效果较差，环数过多需要流化床尺寸大。环数可以为 1~5 环，优选 2~3 环，环上开孔或设置喷嘴，底部构件气体上升通道 309 截面积占底部构件 307 横截面积的 0.1%~20%，优选 0.1%~5%，更优选为 3%-4%；段间构件气体上升通道 312-1、312-1 截面积占段间构件 311-1、311-2 横截面积的 0.1%~20%，优选 0.1%~5%，更优选为
10 3%-4%。气体分布器 202-1、202-2 也可以为板式分布器，该板式分布器由在作为段间构件或底部部件的构件板上打孔而形成。打孔率可以为 0.1~20%，优选 0.1~5%，更优选为 3%-4%。

所述流化床装置材质可以采用碳钢或不锈钢。

所述流化床装置可以在筒壁处设置夹套控温装置，其换热介质可采用热
15 水、蒸汽、导热油和冷却水等中的一种或多种。

本实施例三段式流化床装置用于以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的过程可以包括：将固体酸催化剂颗粒由催化剂填料口 303-1、303-2、303-3 装入流化床装置内，固含率为 5%~40%，优选 5%~20%，更优选为 10%-15%。催化剂待失活之后，经催化剂卸料口 308-1、308-2、308-3 卸出。催化剂填
20 料口 303-1、303-2、303-3 和催化剂卸料口 308-1、308-2 或 308-3 均设置于流化床装置的筒壁上。在本发明实施例中，催化剂为固定酸，例如为分子筛、离子交换树脂等。多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管 304 进入该三段式流化床装置中位于上部的第一段流化床内，在送入流体入口之前将多聚甲醛和甲缩醛混合，这样有利于固体物料输送；第一段床层液面达到段间降液管 306-3
25 的入口高度后，液体经段间降液管 306-3 进入第二段流化床；第二段床层液面达到段间降液管 306-2 入口高度后，液体经段间降液管 306-2 进入第三段

流化床；第三段床层液面达到降液管 306-1 入口高度后，液体经降液管 306-1 进入流化床装置底部，从流体出口 310 离开流化床装置。流化气体从气体入口 301，经底部构件气体上升通道 309 进入气体分布器 302-1；气体通入第三段床层使其完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后经段间构件 311-1 上的段间构件气体上升通道 312-1 进入气体分布器 302-2，气体通入第二段床层使其完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后经段间构件 311-2 上的气体上升通道 312-2 进入气体分布器 302-3，气体通入第一段床层使其完全流化，催化剂颗粒在床层中分散，之后经气体出口 305 离开流化床装置。床层温度为 40 °C~120 °C，优选为 80 °C~100 °C，更优选为 85 °C~95 °C，床层温度过高，催化剂容易失活，从而寿命易受影响，而温度过低，催化剂活性差，反应速率会变慢。床层操作压力可以为常压~0.5MPa

根据本实施例的由甲缩醛和多聚甲醛制聚甲氧基二甲醚的三段式流化床装置具有前述两段式流化床装置的所有优点，而且相比两段式流化床装置，能够使多聚甲醛的单程转化率进一步提高。

前面以一段式、两段式和三段式流化床装置为例说明了以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置和对应的工艺流程。不过，实际流化床装置的段数可以更多。

需要说明的是，段数增加，能够提高反应物的单程转化率，相应地流化床装置结构也变得复杂，成本增加。流化床装置的段数应该根据实际需要加以选择。

权 利 要 求 书

1、一种由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述流化床装置具有一段流化床或多段流化床，所述流化床装置底部
5 设置底部构件(107、207 或 307)；当所述流化床装置具有两段以上流化床时，在所述流化床装置内部，底部构件(107、207 或 307)上方依次设置一个或多个段间构件(211、311-1 或 311-2)，将所述流化床装置由底部构件(107、207 或 307)至所述流化床装置顶端的部分，分割为两段流化床或多段流化床；

所述流化床装置中，每段流化床上部分别设置一个催化剂填料口(103、
10 203-1、203-2、303-1、303-2 或 303-3)，每段流化床下部分别设置一个催化剂卸料口(108、208-1、208-2、308-1、308-2 或 308-3)，每段流化床底部分别设置一个气体分布器(102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3)；

位于最下段流化床的气体分布器(102、202-1 或 302-1)通过底部构件气体上升通道(109、209 或 309)与设置在所述流化床装置底部的气体入口(101、
15 201 或 301)相连，所述底部构件气体上升通道(109、209 或 309)穿过所述底部构件(107、207 或 307)；位于最下端流化床上方的各段流化床中的气体分布器(202-2、302-2 或 302-3)，分别通过段间构件气体上升通道(212、312-1 或 312-2)与位于其下方的相邻流化床段相连，所述段间构件气体上升通道(212、312-1 或 312-2)分别穿过位于其下方的相邻段间构件(211、311-1
20 或 311-2)；

在最上段流化床上设置流体入口管(104、204 或 304)，所述流体入口管(104、204 或 304)穿过所述流化床装置顶部，其两端分别位于最上段流化床内和最上段流化床外；在最下段流化床上设置降液管(106、206-1 或 306-1)，所述降液管(106、206-1 或 306-1)穿过所述底部构件(107、207 或 307)，
25 其两端均位于所述流化床装置内，分别位于所述底部构件(107、207 或 307)两侧；在相邻两端流化床之间设置段间降液管(206-2、306-3 或 306-3)；

在最下段流化床下方，所述流化床装置底部设置流体出口（110、210 或 310），在最上段流化床顶部设置气体出口（105、205 或 305）。

2、根据权利要求 1 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述降液管（106、206-1 或 306-1）或所述段间降液管（206-2、306-3 或 306-3）的顶端入口处分别设置滤网，以防止固体催化剂或固体多聚甲醛进入所述底部构件（107、207 或 307）之下的反应器空间或进入相邻下段流化床中。

3、根据权利要求 1 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述气体分布器（102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3）为板式分布器，所述板式分布器上设置多个孔或多个喷嘴。

4、根据权利要求 1 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述气体分布器（102、202-1、202-2、302-1、302-2 或 302-3）为管式分布器。

5、根据权利要求 4 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述管式分布器为环式结构，其环数为 1~5 环，每个环上设置多个孔或多个喷嘴。

6、根据权利要求 4 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于，环数为 2-3 环。

7、根据权利要求 1 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述底部构件气体上升通道（109、209 或 309）的横截面积占所述底部构件（107、207 或 307）的构件板横截面积的 0.1%~20%。

8、根据权利要求 1 所述的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流化床装置，其特征在于：所述段间构件气体上升通道（212、312-1 或 312-2）的横截面积占其所穿过的段间构件（211、311-1 或 311-2）的构件板横截面积的 0.1%~20%。

9、根据权利要求 7 或 8 的由甲缩醛和多聚甲醛制备聚甲氧基二甲醚的流

化床装置，所述底部构件气体上升通道（109、209 或 309）的横截面积占所述底部构件（107、207 或 307）的构件板横截面积的比例和/或所述段间构件气体上升通道（212、312-1 或 312-2）的横截面积占其所穿过的段间构件（211、311-1 或 311-2）的构件板横截面积的比例为 3%-4%。

5 10、一种利用权利要求 1 所述的流化床装置以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：

a. 当所述流化床装置为一段式流化床时，在反应过程中，流化气体从所述气体入口（101）进入流化床装置，由底部构件气体上升通道（109）经气体分布器（102）通入底部床层；气体上升至气体出口（105）离开流化床装
10 置；多聚甲醛和甲缩醛经流体入口管（104），进入流化床装置，所述流化床装置内对应的床层液面达到对应降液管（106）入口高度后，通过该对应降液管（106）流下，当液体下降至流体出口（110）时离开流化床装置；

b. 当所述流化床装置具有两段以上流化床时，在反应过程中，流化气体从所述气体入口（201 或 301）进入流化床装置，由底部构件气体上升通道（209
15 或 309）经与其对应的气体分布器（202-1 或 302-1）通入最下段流化床，经底部床层之后，通过底部床层，之后经段间构件气体上升通道（212、312-1 或 312-2）进入相邻上一段流化床所设气体分布器（202-2、302-2 或 302-3）；气体通过段间构件气体上升通道（212、312-1 或 312-2）在流化床装置中逐级上升，至最上段流化床中的气体出口（205 或 305）离开流化床装置；多聚甲
20 醛和甲缩醛混合后经流体入口管（204 或 304），进入最上段流化床内；最上段流化床内对应的床层液面达到对应降液管（206-1 或 306-1）或对应段间降液管（206-2、306-3 或 306-3）的入口高度后，溢流经该对应的降液管（206-1 或 306-1）或段间降液管（206-2、306-3 或 306-3）进入相邻下一段流化床内；液体经各段流化床对应的降液管（106、206-1 或 306-1）或段间降液管（206-2、
25 306-3 或 306-3）逐级下降，至流体出口（210 或 310）时离开流化床装置。

11、根据权利要求 10 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二

甲醚的方法，其特征在于：所述流化床装置在各段流化床筒壁外侧设置夹套控温装置并与其相连。

12、根据权利要求 11 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述该夹套控温装置中所采用的换热介质为热水、蒸汽、导热油和冷却水中的一种或多种。

13、根据权利要求 10 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述流化床装置的材质为碳钢或不锈钢。

14、根据权利要求 8 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述流化床装置中各段流化床的床层温度分别为 40℃~120℃。

15、根据权利要求 14 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述流化床装置中各段流化床的床层温度分别为 85℃-95℃。

16、根据权利要求 10 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述流化床装置中各段流化床的床层操作压力分别为常压~0.5 MPa。

17、根据权利要求 10 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：所述方法包括将固体酸催化剂颗粒由催化剂填料口装入流化床装置内，固含率为 5%~40%。

18、根据权利要求 17 所述的以甲缩醛和多聚甲醛为原料制备聚甲氧基二甲醚的方法，其特征在于：固含率为 10%-15%。

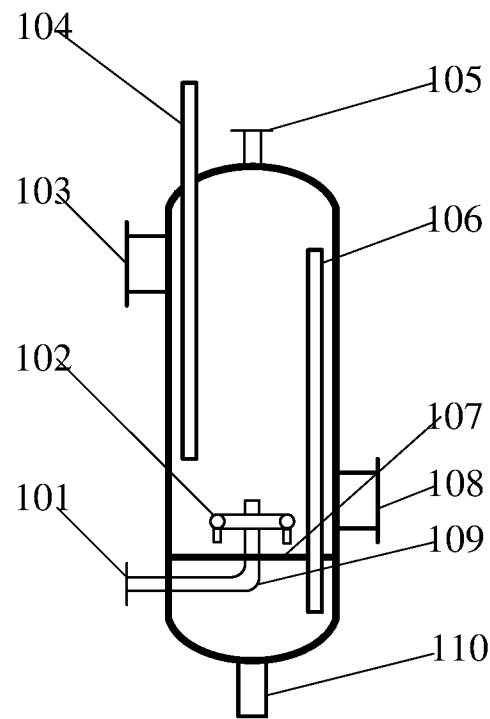


图 1

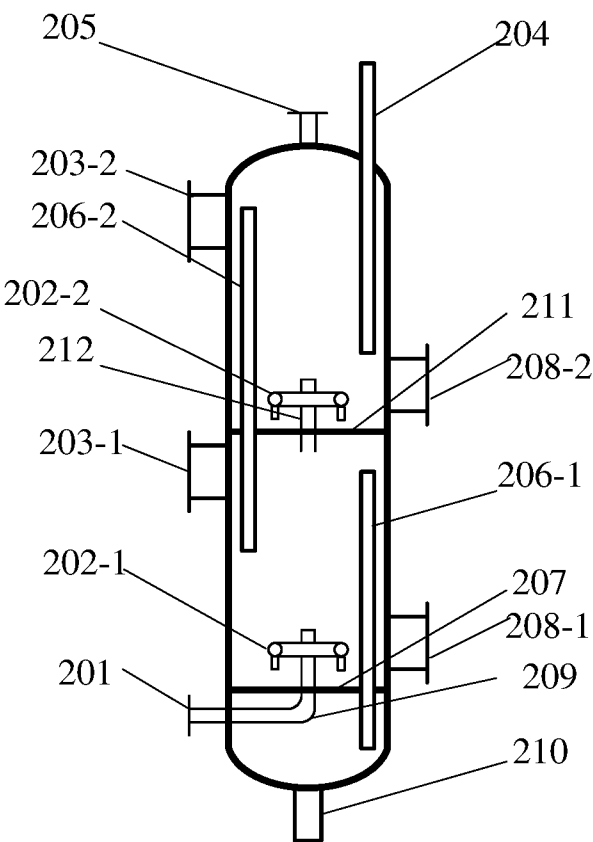


图 2

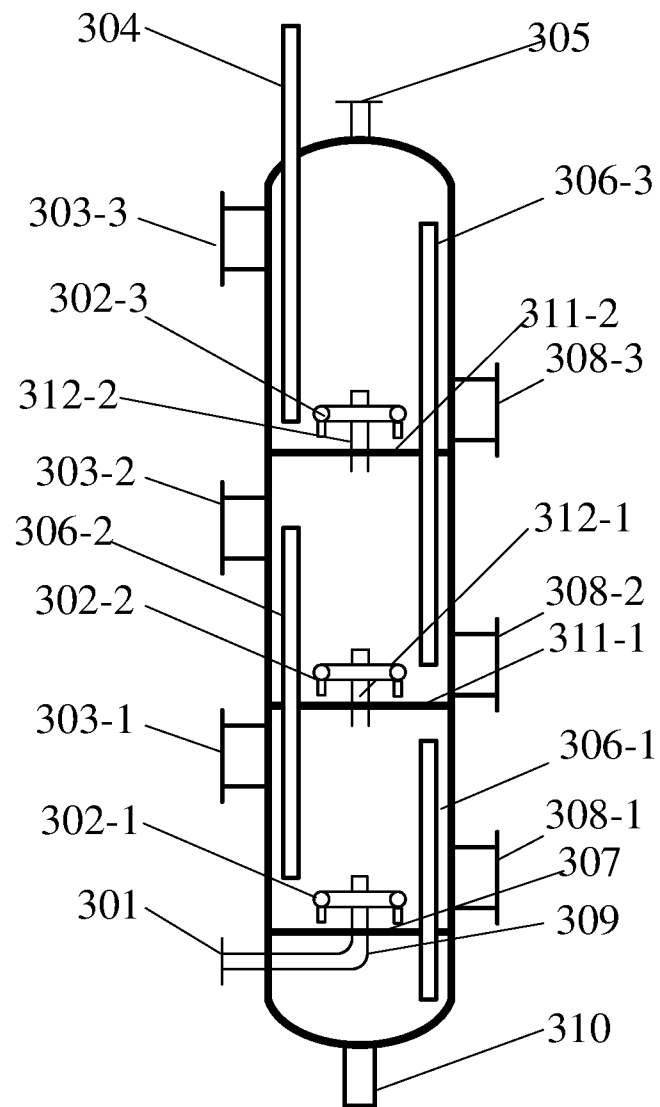


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/075078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 8/24 (2006.01) i; B01J 8/28 (2006.01) i; C07C 43/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J; C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

USTXT, CNTXT, CNABS, VEN, CNKI: overfall+, overflow+, methylal, formaldehyde, catalyst, catalyz+, gas, distribut+, PODE, ODE, dimethylether, methanol, fluidez, bed, downcomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 201768553 U (SHANDONG QINGDA NEW ENERGY SOURCE CO., LTD.) 23 March 2011 (03.23.2011) description, paragraphs [0015] and [0016]	1-18
A	CN 104292085 A (DONGYING RUNCHENG CARBON MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 21 January 2015 (21.01.2015) the whole document	1-18
A	CN 101274879 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP et al.) 01 October 2008 (01.10.2008) the whole document	1-18
A	CN 101195554 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP et al.) 11 June 2008 (11.06.2008) the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 June 2015	Date of mailing of the international search report 26 June 2015
---	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer XU, Xuefeng Telephone No. (86-10) 62084843
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/075078

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 201768553 U	23 March 2011	None	
CN 104292085 A	21 January 2015	None	
CN 101274879 A	01 October 2008	CN 101274879 B	10 August 2011
CN 101195554 A	11 June 2008	CN 101195554 B	19 May 2010

A. 主题的分类 B01J 8/24(2006.01)i; B01J 8/28(2006.01)i; C07C 43/30(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J; C07C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) USTXT;CNTXT;CNABS;VEN;CNKI:溢流管, 甲缩醛, 甲醛, 催化, 气体分布器, 甲氧基二甲醚, 流体, 二甲醚, 流化床, 流化, 甲醇, 催化剂, 气体分布, 降液管, 气体, overfall+, overflow+, methylal, formaldehyde, catalyst, catalyz+, gas, distribut+, PODE, ODE, dimethylether, methanol, fluidez, bed, downcomer		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 201768553 U (山东清大新能源有限公司) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 说明书第[0015]-[0016]段	1-18
A	CN 104292085 A (东营市润成碳材料科技有限公司等) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 全文	1-18
A	CN 101274879 A (中国石油化工股份有限公司等) 2008年 10月 1日 (2008 - 10 - 01) 全文	1-18
A	CN 101195554 A (中国石油化工股份有限公司等) 2008年 6月 11日 (2008 - 06 - 11) 全文	1-18
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2015年 6月 15日		国际检索报告邮寄日期 2015年 6月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 徐雪锋 电话号码 (86-10)62084843

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/075078

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	201768553	U	2011年 3月 23日	无	
CN	104292085	A	2015年 1月 21日	无	
CN	101274879	A	2008年 10月 1日	CN 101274879	B 2011年 8月 10日
CN	101195554	A	2008年 6月 11日	CN 101195554	B 2010年 5月 19日