

(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
2012 年 8 月 30 日 (30.08.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/113269 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 29/90 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
C07C 29/88 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/000240
- (22) 国际申请日: 2012 年 2 月 24 日 (24.02.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110045250.3 2011 年 2 月 25 日 (25.02.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION)** [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。 **中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETRO-CHEMICAL TECHNOLOGY, SINOPEC)** [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **刘俊涛 (LIU, Juntao)** [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 **张育红 (ZHANG, Yuhong)** [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 **王万民 (WANG, Wanmin)** [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING QUALITY OF ETHYLENE GLYCOL PRODUCT

(54) 发明名称: 提高乙二醇产品质量的方法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for improving the quality of an ethylene glycol product, to mainly solve the technical problem of low UV transmittance of the ethylene glycol product existing in the prior art. In the solution of the present invention, the raw material ethylene glycol is reacted with hydrogen at a molar ratio of about 0.01-40:1 in a rotating packed bed reactor or loaded with a solid oxide catalyst, at a temperature of about 20-about 280°C, under a pressure of about 0.1-about 4.0 MPa, and at a space velocity of about 0.2-about 100.0 h⁻¹, to obtain ethylene glycol, wherein the solid oxide catalyst is at least one selected from copper-, nickel-, and palladium-based catalysts, and the rotating packed bed reactor is rotated at a speed of about 300-about 5000 rpm. The solution well solves the problem, and is applicable to industrial production for improving the quality of the ethylene glycol product.

[见续页]

WO 2012/113269 A1



(57) 摘要:

本发明涉及一种提高乙二醇产品质量的方法。主要解决现有技术中存在乙二醇产品紫外透光率低的技术问题。本发明通过将乙二醇原料和氢气,在温度约 20 ~ 约 280℃,压力约 0.1 ~ 约 4.0MPa,空速约 0.2 ~ 约 100.0 小时⁻¹,氢气与乙二醇的摩尔比为约 0.01 ~ 40: 1 的条件下通过其中装有固体氧化物催化剂的旋转填料床反应器,反应后得到乙二醇;其中所述固体氧化物催化剂选自铜系、镍系和钯系催化剂中的至少一种,和所述旋转填料床反应器的转速为约 300 ~ 约 5000 转/分钟的技术方案,较好地解决了该问题,可用于提高乙二醇产品质量的工业生产中。

提高乙二醇产品质量的方法

技术领域

本发明涉及一种提高乙二醇产品质量的方法，特别是关于提高草
5 酸酯，优选草酸二甲酯加氢或草酸二乙酯加氢制得的乙二醇产品质量的方法。

背景技术

乙二醇(EG)是一种重要的有机化工原料，主要用于生产聚酯纤维、
10 防冻剂、不饱和聚酯树脂、润滑剂、增塑剂、非离子表面活性剂以及炸药等，此外还可用于涂料、照相显影液、刹车液以及油墨等行业，用作过硼酸铵的溶剂和介质，用于生产特种溶剂乙二醇醚等，用途十分广泛，其中一个非常重要的用途是作为用于制造聚酯纤维的聚酯(PET)的基本原料，这一般被称为纤维级乙二醇产品。

15 目前，国内外大型乙二醇生产主要采用石油路线，既直接水合法或加压水合法工艺路线，该工艺是将环氧乙烷和水按 1:20~22(摩尔比)配成混合水溶液，在固定床反应器中于 130~180℃，1.0~2.5MPa 下反应 18~30 分钟，环氧乙烷全部转化为混合醇，生成的乙二醇水溶液含量大约在 10%(质量分数)，然后经多效蒸发器脱水提浓和减压精馏
20 分离得到乙二醇，但生产装置需设置多个蒸发器，消耗大量的能量用于脱水，造成生产工艺流程长、设备多和能耗高。

目前，从世界范围来看，石油资源日趋紧张，且世界油价波动较大，而我国的资源格局可概括为少油，少气，多煤。发展碳一化工不但可以充分利用天然气和煤资源，减少对石油进口的依赖、而且能够
25 减轻环境压力，是非常重要的研究领域。以一氧化碳为原料制备草酸酯，然后将草酸酯加氢制备乙二醇是一条非常具有吸引力的煤化工路线。现在国内外对以一氧化碳为原料制备草酸酯的研究取得了良好的效果，工业生产已经成熟。而将草酸酯加氢制备乙二醇，仍有较多工作需要深入研究，尤其是草酸酯加氢过程中副产物较多，微量的含不
30 饱和双键的化合物的存在会影响乙二醇产品的质量。衡量纤维级乙二醇产品质量的一项重要指标是 220nm 处的紫外光透光率，因为它将影响下游聚酯产品的光泽和色度。对于石油路线生产的乙二醇通常认为

影响纤维级乙二醇产品 220nm 处紫外光透光率的重要因素是产品中存在的含醛基副产物。而对于草酸酯加氢制得的乙二醇产品，一般认为影响乙二醇产品 220nm 处紫外光透光率的重要因素是与石油路线有所不同，通常情况下含醛基副产物较少，而其它非醛基的羰基化合物可能是影响乙二醇产品 220nm 处紫外光透光率的重要因素。

在现有技术中一般采用离子交换树脂作为催化剂来精制提纯乙二醇，如美国专利 6242655 介绍采用一种强酸性阳离子交换树脂为催化剂。经处理后能使乙二醇产品的醛基含量由 20ppm 降低至 5ppm 以下。然而已有的方法的缺陷是乙二醇产品的醛基含量至多只能脱除至 2ppm 左右，而此时乙二醇产品的 220nm 处紫外光透光率仍未达到一个非常理想的数值，同时已有的方法仅适用于石油路线的乙二醇产品，对于煤基产品效果如何未见报道。因此，如何提高煤基乙二醇产品紫外透光率，进而保障产品的质量是一项十分重要的研究课题。而目前鲜见公开的文献报道。

15

发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种新的提高乙二醇产品质量的方法，从而克服现有技术中存在的乙二醇产品紫外透光率低的问题。该方法所得到的乙二醇产品具有紫外透光率高等优点。

为此，本发明采用的技术方案如下：一种提高乙二醇产品质量的方法，其中将乙二醇原料和氢气，在温度约 20 ~ 约 280℃，压力约 0.1 ~ 约 4.0MPa，空速约 0.2 ~ 约 100.0 小时⁻¹，氢气与乙二醇的摩尔比为约 0.01 ~ 40: 1 的条件下通过其中装有固体氧化物催化剂的旋转填料床反应器，反应后得到乙二醇；其中所述固体氧化物催化剂选自铜系、镍系和钯系催化剂中的至少一种，和所述旋转填料床反应器的转速为约 300 ~ 约 5000 转/分钟。

在一个实施方案中，所述温度为约 30 ~ 约 260℃，压力为约 0.3 ~ 约 3.0MPa，空速为约 1 ~ 约 50.0 小时⁻¹，氢气与乙二醇的摩尔比为约 0.1 ~ 30: 1。

在另一个实施方案中，旋转填料床反应器的转速范围为约 500 ~ 约 3000 转/分钟。

在另一个实施方案中，乙二醇原料来自草酸酯加氢制得的乙二醇

产品。乙二醇原料的质量浓度优选大于 99%。

在另一个实施方案中，所述固体氧化物催化剂具有一定的强度，强度为约 60 ~ 约 400N/cm，强度优选范围为约 100 ~ 约 300N/cm。该强度可以使用有机粘结剂来获得，所述有机粘结剂例如是：聚乙烯醇、5 羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素或羟丙基甲基纤维素。

与现有技术不同的是由该有机粘结剂获得固体氧化物催化剂可以在上述方法中的较低温度使用。所述固体氧化物催化剂可以具有如下的参数：

10 表面积为约 10 ~ 约 500 平方米/克，孔体积为约 0.1 ~ 约 1 毫升/克，平均孔径约 2 ~ 约 13 纳米。

所述固体氧化物催化剂例如是含有氧化钨和/或氧化铜和/或氧化镍的催化剂。

在另一个实施方案中，所述固体氧化物催化剂可以含有常规载体和任选地加入常规助剂。所述载体例如可以是氧化硅、氧化铝和/或分子筛。所述固体氧化物催化剂可以通过本技术领域中的方法制备。15

在另一个实施方案中，所述旋转填料床反应器可以例如采用 HIGEE-001 型反应器（SRIPT 生产）。

众所周知，在草酸酯加氢制得的乙二醇反应过程中，除了乙二醇目标产物外，还含有一定量的副产物，如常量的乙醇，丁二醇、丙二醇和其它微量的含有不饱和双键的化合物，而通过常规分离或其它特殊精馏的方法可以除去大部分的常量的化合物，如乙醇和丙二醇等，使得产品的纯度达到 99.8% 以上，但是，通常的情况是，尽管乙二醇的纯度已经很高，但乙二醇产品的 220nm、275nm 及 350nm 处紫外光透光率仍未达到一个非常理想的数值（中国国家标准乙二醇优级品的要求是乙二醇产品的 220nm、275nm 及 350nm 处紫外光透光率分别大于 75、95 和 98），究其原因在于，微量的甚至 ppm 级的微量杂质对产品紫外光透光率影响显著，而这些 ppm 级的微量杂质一般情况下通过精馏是较难除去的。25

30 本发明者在研究中发现，采用铜系、镍系和/或钨系催化剂，在氢气存在下对乙二醇中微量杂质有较高的脱除选择性。另外，考虑到影响产品紫外透光率的杂质含量较低，反应过程主要受扩散控制，氢气分散的好坏对杂质的脱除效果影响显著，因此，本发明中采用旋转填

料床作为加氢反应器，利用旋转填料床可几何数量级提高传质系数的优点，大大增强传质过程，最终使得影响产品紫外透光率的杂质得到有效脱除，显著提高产品的质量。

采用本发明的技术方案，得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率大于 75，275nm 处紫外光透光率大于 95，350nm 处紫外光透光率大于 98，取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述，但本发明不仅限于这些实施例。

10 具体实施方式

【实施例 1】

采用镍固体氧化物（以催化剂重量百分比计，氧化镍 15%，载体为氧化铝）为催化剂，催化剂强度为 100N/cm，表面积为 200 平方米/克，孔体积为 0.31 毫升/克，平均孔径 5 纳米，以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料，将氢气和乙二醇原料（乙二醇原料纯度为 99.8%，该原料的紫外透光率在 220nm 处为 2，275nm 处为 91，350nm 处为 95），在温度 60℃，压力 1.0MPa，空速 20 小时⁻¹，氢气与乙二醇的比（以下均指摩尔比）为 3: 1 的条件下通过旋转填料床反应器（*SRIPT-HIGEE-001*，以下相同），与所述催化剂接触，反应后得到乙二醇的流出物；其中，旋转填料床反应器的转速为 500 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 78，275nm 处紫外光透光率为 95，350nm 处紫外光透光率为 100。

【实施例 2】

采用镍固体氧化物为催化剂（以催化剂重量百分比计，氧化镍 30%，载体为氧化铝），催化剂强度为 1,50N/cm，表面积为 300 平方米/克，孔体积为 0.4 毫升/克，平均孔径 8 纳米，以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料，将氢气和乙二醇原料（乙二醇原料纯度为 99.8%，该原料的紫外透光率在 220nm 处为 2，275nm 处为 91，350nm 处为 95），在温度 90℃，压力 3.0MPa，空速 50 小时⁻¹，氢气与乙二醇的比为 10: 1 的条件下通过旋转填料床反应器，与所述催化剂接触，反应后得到乙二醇的流出物；其中，旋转填料床反应器的转速为 800

转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 77，275nm 处紫外光透光率为 96，350nm 处紫外光透光率为 100。

【实施例 3】

5 采用镍固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计，氧化镍 30%，载体为氧化硅)，催化剂强度为 110N/cm，表面积为 400 平方米/克，孔体积为 0.6 毫升/克，平均孔径 3 纳米，以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料，将氢气和乙二醇原料（乙二醇原料纯度为 99.9%，该原料的紫外透光率在 220nm 处为 0，275nm 处为 90，350nm 处
10 为 95），在温度 40℃，压力 1.0MPa，空速 10 小时⁻¹，氢气与乙二醇的比为 2: 1 的条件下通过旋转填料床反应器，与所述催化剂接触，反应后得到乙二醇的流出物；其中，旋转填料床反应器的转速为 1000 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 79，275nm 处紫外光透光率为 97，350nm 处紫外光透光率为 99。

15

【实施例 4】

采用镍固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计，氧化镍 30%，载体为 ZSM-5 分子筛)，催化剂强度为 210N/cm，表面积为 450 平方米/克，孔体积为 0.6 毫升/克，平均孔径 6 纳米，以草酸二乙酯加氢
20 制得的乙二醇产品为原料，将氢气和乙二醇原料（乙二醇原料纯度为 99.8%，该原料的紫外透光率在 220nm 处为 10，275nm 处为 93，350nm 处为 95），在温度 100℃，压力 0.5MPa，空速 2 小时⁻¹，氢气与乙二醇的比为 5: 1 的条件下通过旋转填料床反应器，与所述催化剂接触，反应后得到乙二醇的流出物；其中，旋转填料床反应器的转速为 2000
25 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 78，275nm 处紫外光透光率为 96，350nm 处紫外光透光率为 100。

【实施例 5】

采用铜固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计，氧化铜 20
30%，载体为氧化铝)，催化剂强度为 80N/cm，表面积为 180 平方米/克，孔体积为 0.4 毫升/克，平均孔径 4 纳米，以草酸二乙酯加氢制得的乙二醇产品为原料，将氢气和乙二醇原料（乙二醇原料纯度为 99.8%，

该原料的紫外透光率在 220nm 处为 10, 275nm 处为 93, 350nm 处为 95), 在温度 180℃, 压力 0.5MPa, 空速 15 小时⁻¹, 氢气与乙二醇的比为 20: 1 的条件下通过旋转填料床反应器, 与所述催化剂接触, 反应后得到乙二醇的流出物; 其中, 旋转填料床反应器的转速为 1000 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 79, 275nm 处紫外光透光率为 97, 350nm 处紫外光透光率为 100。

【实施例 6】

采用铜固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计, 氧化铜 10 %, 载体为氧化硅), 催化剂强度为 130N/cm, 表面积为 250 平方米/克, 孔体积为 0.6 毫升/克, 平均孔径 7 纳米, 以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料, 将氢气和乙二醇原料(乙二醇原料纯度为 99.8 %, 该原料的紫外透光率在 220nm 处为 0, 275nm 处为 90, 350nm 处为 95), 在温度 240℃, 压力 2.0MPa, 空速 60 小时⁻¹, 氢气与乙二醇的比为 30: 1 的条件下通过旋转填料床反应器, 与所述催化剂接触, 反应后得到乙二醇的流出物; 其中, 旋转填料床反应器的转速为 1500 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 80, 275nm 处紫外光透光率为 97, 350nm 处紫外光透光率为 100。

【实施例 7】

采用钨固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计, 氧化钨 0.15 %, 载体为氧化铝), 催化剂强度为 160N/cm, 表面积为 80 平方米/克, 孔体积为 0.2 毫升/克, 平均孔径 6 纳米, 以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料, 将氢气和乙二醇原料(乙二醇原料纯度为 99.8 %, 该原料的紫外透光率在 220nm 处为 0, 275nm 处为 90, 350nm 处为 95), 在温度 80℃, 压力 1.0MPa, 空速 10 小时⁻¹, 氢气与乙二醇的比为 10: 1 的条件下通过旋转填料床反应器, 与所述催化剂接触, 反应后得到乙二醇的流出物; 其中, 旋转填料床反应器的转速为 3000 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品其 220nm 处紫外光透光率为 76, 275nm 处紫外光透光率为 96, 350nm 处紫外光透光率为 99。

【实施例 8】

采用钨和镍复合固体氧化物为催化剂(以催化剂重量百分比计, 氧化钨 0.12%, 氧化镍 8%, 载体为氧化铝), 催化剂强度为 120N/cm, 表面积为 160 平方米/克, 孔体积为 0.38 毫升/克, 平均孔径 5 纳米, 以草酸二甲酯加氢制得的乙二醇产品为原料, 将氢气和乙二醇原料 (乙二醇原料纯度为 99.8%, 该原料的紫外透光率在 220nm 处为 10, 275nm 处为 88, 350nm 处为 95), 在温度 80℃, 压力 0.5MPa, 空速 15 小时⁻¹, 氢气与乙二醇的比为 15: 1 的条件下通过旋转填料床反应器, 与所述催化剂接触, 反应后得到乙二醇的流出物; 其中, 旋转填料床反应器的转速为 1000 转/分钟。加氢后得到的乙二醇产品, 其 220nm 处紫外光透光率为 81, 275nm 处紫外光透光率为 96, 350nm 处紫外光透光率为 100。

【对比例 1】

采用实施例 6 相同的催化剂, 原料及反应条件, 只是反应器采用固定床管式反应器。加氢后得到的乙二醇产品, 其 220nm 处紫外光透光率为 50, 275nm 处紫外光透光率为 92, 350nm 处紫外光透光率为 99。

【对比例 2】

采用实施例 7 相同的催化剂, 原料及反应条件, 只是反应器采用固定床管式反应器。加氢后得到的乙二醇产品, 其 220nm 处紫外光透光率为 60, 275nm 处紫外光透光率为 93, 350nm 处紫外光透光率为 99。

因此, 从以上实施例可以很明显看出, 本发明取得了所述的技术效果。

权 利 要 求

1. 一种提高乙二醇产品质量的方法，其中将乙二醇原料和氢气，在温度约 20 ~ 约 280℃，压力约 0.1 ~ 约 4.0MPa，空速约 0.2 ~ 约 100.0 小时⁻¹，氢气与乙二醇的摩尔比为约 0.01 ~ 40: 1 的条件下通过其中装
5 有固体氧化物催化剂的旋转填料床反应器，反应后得到乙二醇；其中所述固体氧化物催化剂选自铜系、镍系和钯系催化剂中的至少一种，和所述旋转填料床反应器的转速为约 300 ~ 约 5000 转/分钟。
2. 权利要求 1 所述的方法，其中所述温度为约 30 ~ 约 260℃，压
10 力为约 0.3 ~ 约 3.0MPa，空速为约 1 ~ 约 50.0 小时⁻¹，氢气与乙二醇的摩尔比为约 0.1 ~ 30: 1。
3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述旋转填料床反应器的转速范围为约 500 ~ 约 3000 转/分钟。
4. 权利要求 1 ~ 3 任一项所述的方法，其中所述乙二醇原料来自
15 草酸酯加氢制得的乙二醇产品。
5. 权利要求 1 ~ 4 任一项所述的方法，其中所述乙二醇原料的质量浓度大于 99 %。
6. 权利要求 1 ~ 5 任一项所述的方法，其中所述固体氧化物催化剂的强度为：约 60 ~ 约 400N/cm。
- 20 7. 权利要求 1 ~ 6 任一项所述的方法，其中所述固体氧化物催化剂具有如下的参数：
表面积为约 10 ~ 约 500 平方米/克，孔体积为约 0.1 ~ 约 1 毫升/克，平均孔径约 2 ~ 约 13 纳米。
8. 权利要求 1 ~ 7 任一项所述的方法，其中所述固体氧化物催化
25 剂是含有氧化钯和/或氧化铜和/或氧化镍的催化剂。
9. 权利要求 1 ~ 8 任一项所述的方法，其中所述固体氧化物催化剂可以含有常规载体和任选地加入常规助剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/000240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC C07C31/-, C07C29/-

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)

CPRS,CNKI,WPLEPODOC,CA, CAPLUS, glycol, rotating w packed w bed, rotat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101058526 A (JIANGSU IND COLLEGE) , 24 Oct. 2007 (24.10.2007) , the whole document, especially claims 1 and 3	1-9
A	WO9958483 A1 (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORP) , 18 Nov. 1999 (18.11.1999) , the whole document	1-9

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May 2012 (02.05.2012)

Date of mailing of the international search report
31 May 2012 (31.05.2012)

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
LUO, Ling
Telephone No. (86-10)62084127

International application No.
PCT/CN2012/000240

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/000240

Continuation of : CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C29/90 (2006.01) i

C07C29/88 (2006.01) i

C07C31/20 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/000240

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC C07C31/-, C07C29/-

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))

CPRS,CNKI,WPI,EPODOC,CA, CAPLUS, 乙二醇, 旋转填料, 旋转, glycol, rotating w packed w bed, rotat+

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	CN101058526 A (江苏工业学院), 24.10 月 2007 (24.10.2007), 全文, 特别是权利要求 1 和 3	1—9
A	WO9958483 A1 (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORP), 18.11 月 1999 (18.11.1999), 全文	1—9

☐ 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

02. 5 月 2012 (02.05.2012)

国际检索报告邮寄日期

31.5 月 2012 (31.05.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

罗玲

电话号码: (86-10) **62084127**

关于同族专利的信息

PCT/CN2012/000240

续：主题的分类

C07C29/90 (2006.01) i

C07C29/88 (2006.01) i

C07C31/20 (2006.01) i