



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **123827**

(13) **C2**

(51) МПК

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 29/145 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2018 08545	(72) Винахідник(и):	Хольм Мартін Спангсберг (DK), Осмундсен Крістіан Моруп (DK), Торнінг Есбен (DK), Сьолвхей Аманда Біргітта (DK), Ларсен Мортен Боберг (DK)
(22) Дата подання заявки:	05.01.2017	(73) Володілець (володільці):	ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, Haldor Topsøes Allé 1, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	10.06.2021	(74) Представник:	Шампіна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	РА 2016 00008	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2015/154258 A1, 15.10.2015 US 4321414 A, 23.03.1982 US 4317946 A, 02.03.1982 WO 00/14041 A1, 16.03.2000 US 7094932 B2, 22.08.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції:	07.01.2016		
(33) Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку:	DK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2018, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	09.06.2021, Бюл.№ 23		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2017/050183, 05.01.2017		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ З ЦУКРІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання етиленгліколю та інших С₁-С₃гідроксисполук, який включає стадію гідрогенізації композиції, яка містить С₁-С₃оксигенатні сполуки, причому спосіб є прийнятним для гідрогенізації композиції, яка містить різні С₁-С₃оксигенатні сполуки, зокрема продукт з термолітичної фрагментації цукрової композиції.

UA 123827 C2

Галузь техніки

Винахід стосується покращеного способу гідрогенізації для каталітичної гідрогенізації низькомолекулярних оксигенатних сполук до їх гідроксильних аналогів. Спосіб є прийнятним для перетворення композиції C₁-C₃оксигенату, отриманої з термолітичної фрагментації цукрової композиції.

Передумови створення винаходу

Етиленгліколь може бути отриманий за різними способами, включаючи з цукрів, наприклад, моносахаридів, дисахаридів або сиропів, за рахунок процесів ферментації та гідрогенолізу, або гідроформілюванням формальдегіду.

Спосіб ферментації представляє собою п'ятистадійний процес, в якому глюкоза ферментується до етанолу та діоксиду вуглецю, після чого етанол перетворюється на етилен, етилен на етиленоксид та етиленоксид на етиленгліколь. Одним з недоліків даного способу є те, що на моль ферментованої глюкози утворюється два молі вуглекислого газу разом з двома молями етанолу; це спричиняє те, що теоретично максимум 67 % вуглецю, присутнього у глюкозі, може бути перетворено на етанол.

Спосіб гідрогенолізу представляє собою двостадійний процес, в якому глюкоза відновлюється до сорбіту, з наступним гідрогенолізом сорбіту до етиленгліколю, як це показано в US 6,297,409 B1 та US 2008/0228014 A1. Значна кількість пропіленгліколю, порівняно з етиленгліколем, утворюється за допомогою процесу гідрогенолізу. Крім того, кількість використаного каталізатора є значною, та для повторного використання вона важко відновлюється. Крім того, утворені побічні продукти, зокрема бутандіоли, важко відокремити від потрібного продукту. Зокрема, промислово вигідний спосіб дистиляції для цілей сепарації (очищення) надзвичайно важко застосовувати, оскільки побічні продукти мають точки кипіння дуже близькі до кінцевого продукту, та бажаний продукт може далі взаємодіяти, як це показано в US 2014/0039224 A1 та US 5,393,542 B1.

Спосіб гідроформулювання представляє собою двостадійний процес, в якому глікольальдегід одержують з формальдегіду, монооксиду вуглецю та водню, та потім гідрогенізують глікольальдегід до етиленгліколю, як показано в документі US 4,496,781 B1. Існує декілька стадій екстракції, що здійснюють з метою відокремлення формальдегіду від глікольальдегіду та продовження реакції гідрогенізації.

Відомо, що цукри можуть піддаватися термолітичній фрагментації для одержання композиції продукту фрагментації, що включає оксигенатні сполуки, такі як глікольальдегід (US 7,094,932 B2); композиція сирого продукту фрагментації включає сполуки C₁-C₃оксигенату, включаючи формальдегід, глікольальдегід, гліоксаль, пірувальдегід та ацетол. Основним продуктом даної реакції є глікольальдегід [US 7,094,932 B2]. Вода є розчинником в даній реакції.

Відомо також, що чистий глікольальдегід може бути гідрогенізованим до етиленгліколю. Документ US 4,200,765 B1 розкриває гідрогенізацію глікольальдегіду в жорстких умовах: при високому тиску [3000 фунтів на квадратний дюйм (приблизно 202 бар)], високій температурі [150 °C] та органічному розчиннику [N-метилпіролідін] в присутності каталізатору паладію на вуглецю [Pd/C] протягом тривалого періоду часу [5 годин]. Документи US 4,321,414 B1 та US 4,317,946 B1 розкривають гідрогенізацію глікольальдегіду з гомогенним каталізатором рутенію та документ US 4,496,781 B1 розкриває безперервну гідрогенізацію потоку при низькому тиску [500 фунтів на квадратний дюйм (приблизно 35 бар)], високій температурі [160 °C] з каталізатором рутеній на вуглецю [Ru/C] в етиленгліколі та слідами ацетонітрилу як розчинника.

Як проілюстровано, дві стадії, піроліз глюкози для одержання, зокрема, гліколевого альдегіду, та гідрогенізації чистого гліколевого альдегіду у рідкій фазі, є представленими незалежними. Проте, для того, щоб продукт піролізу композиції був гідрогенізованим, використовуються трудомісткі процеси розділення, щоб видалити формальдегід із композиції продукту піролізу, з метою уникнення отруєння формальдегідом каталізатора гідрогенізації [US 5,210,337 B1]. Документ US 5,393,542 B1 розкриває ілюстративний процес очищення, що включає стадії багаторазової дистиляції, з наступним осадженням, викликаним розчинником, для одержання композиції гліколевого альдегіду, вільної від формальдегіду.

Стосовно гідрогенізації гліколевого альдегіду, хоча для забезпечення високого виходу в органічних розчинниках, передбаченими є умови відповідної реакції, причому реакція з водою як розчинником, виявилася менш успішною. Документ US 5,393,542 B1 розкриває термічну деградацію гліколевого альдегіду (2-гідроксіацетальдегіду) при температурі 90 °C або вище, та причому вода є розчинником.

Документ EP 0 002 908 B1 розкриває різницю у виходах (ступінь перетворення та селективність) гідрогенізації гліколевого альдегіду з використанням різних каталізаторів у водному розчині при 110 °C: нікель Ренея [100 % перетворення 49,4 % селективності], 10 %

Pd/C [62 % перетворення, 61 % селективність] та 10 % Pt/C [100 % перетворення, 73 % селективність]. Проблема з каталізаторами, які використовуються у рідкій воді полягає у навантаженні на каталізатор. Проте, м'які умови реакції є сприятливими для забезпечення довговічності каталізатора в промисловому масштабі.

Вибір каталізатора може впливати на розкладання гліколевого альдегіду, в присутності каталізатора; документ US 5,210,337 B1 розкриває проблему розкладання гліколевого альдегіду з утворенням формальдегіду та, отже, отруєння каталізатора гідрогенізацією. Можливо також, що гліколевий альдегід може самостійно конденсуватися або конденсуватися з іншою C₁-C₃оксигенатною сполукою, також проілюстровано в документі US 5210337 B1. Відповідно, як вибір каталізатора, так і стабільність гліколевого продукту можуть впливати на ступінь відновлення гліколевого альдегіду. Наприклад, деякі каталізатори можуть відновлювати гліколевий альдегід до етанолу або етану, тобто надмірно відновлювати гліколевий альдегід.

Крім того, відомо, що збільшення температури, тиску, концентрація субстрату та/або концентрація продукту, а також кількість та ідентичність присутніх каталізаторів, можуть впливати на вихід (ступінь перетворення та селективність) реакції гідрогенізації гліколевого альдегіду. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura, ISBN: 978-0-471-39698-7, квітень 2001 р.

Таким чином, зусилля, спрямовані на забезпечення процесу у промисловому масштабі для гідрогенізації композиції продуктів фрагментації термолітичної фрагментації цукрів у промисловому масштабі для отримання етиленгліколю, виявилися складними. Як було показано, формальдегід, який утворюється в термолітичній фрагментації, призводить до отруєння каталізатора гідрогенізацією навіть при низьких концентраціях. Крім того, реакційні умови, як показано, впливають на селективність, швидкість перетворення та термін служби каталізатора гідрогенізації. Нарешті, утворення небажаних побічних продуктів може ускладнювати подальше очищення композиції продукту гідрогенізації.

Отже, все ще існує потреба в покращенні процесу отримання етиленгліколю з цукрів за допомогою термолітичної фрагментації цукрів із подальшою каталітичною гідрогенізацією отриманої в результаті композиції продуктів фрагментації для уникнення токсичних композицій, отримання більш високого виходу та вищої селективності, та зменшення кількості небажаних побічних продуктів, для того, щоб зробити його прийнятним для промислового виробництва етиленгліколю.

Суть винаходу

Способи каталітичної гідрогенізації, наявні в попередньому рівні, не були успішними у досягненні високої селективності для етиленгліколю та ще гірше для пропіленгліколю. Також не задовольняв і вихід. Таким чином, існуючі процеси не передбачають способів, прийнятних для промислового виробництва етиленгліколю або пропіленгліколю. Автори винаходу виявили, що наявність складної композиції, яка містить різні оксигенати, та на додаток до них багато інших компонентів, зробило її проблемною для проведення каталітичної гідрогенізації відповідно до технологічних процесів попереднього рівня техніки.

Спосіб одержання C₁-C₃ гідрокси сполук з C₁-C₃ оксигенатних сполук

Відповідно до представленого винаходу передбаченим є спосіб отримання C₁-C₃гідрокси сполуки, який включає стадії:

а) Забезпечення оксигенатної вихідної композиції, яка містить C₁-C₃оксигенатну сполуку загальною концентрацією щонайменше 20 % за масою оксигенатної вихідної композиції; та

б) Забезпечення хімічного реактора, який включає

i. вхідну зону в перетікання рідини з

ii. зоною реакції, яка містить гетерогенний каталітичний матеріал гідрогенізації в перетіканні рідини з

iii. вихідною зоною;

потім

с) подача оксигенатної вихідної композиції зі стадії а) у вхідну зону реактора i) стадії б) для одержання вихідної загальної концентрація C₁-C₃оксигенатної сполуки менше, ніж 20 % за масою рідини реактора в зоні реакції ii) стадії б); та

д) в зоні реакції ii) взаємодія C₁-C₃оксигенатної сполуки з воднем в присутності матеріалу каталізатора для одержання C₁-C₃гідрокси сполуки; та потім

е) Виділення з вихідної зони iii) композиції гідрокси сполуки, яка містить C₁-C₃гідрокси сполуку.

Автори винаходу виявили, що зниження концентрації C₁-C₃оксигенатних сполук в зоні реакції мало несподівано високий вплив на селективність, зокрема на етиленгліколь та пропіленгліколь. По суті, перевага способу відповідно до винаходу полягає в тому, що

селективність щодо етиленгліколю становить щонайменше 80 % (молей утвореного етиленгліколю на моль перетвореного C₂ оксигенату (гліколевого альдегіду, гліоксалу)), переважно щонайменше 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 або 97 %, та селективність щодо пропіленгліколю становить щонайменше 60 % (молей утвореного пропіленгліколю на моль перетвореного C₃ оксигенату (пірувальдегід, ацетол)), переважно щонайменше 65, 70, 75, 80 %, 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 або 97 %. Селективність щонайменше X% неявно визначає діапазон, в якому верхня межа представляє собою селективність 100 %. Відповідно, селективність етиленгліколю щонайменше 80 % визначає діапазон від 80 до 100 %, селективність пропіленгліколю щонайменше 60 % визначає діапазон від 60 до 100 % і так далі.

Додаткові переваги включають в себе можливість використання продукту, який містить оксигенат, термолітичної фрагментації цукрових композицій як вихідної сировини для одержання відповідних гідроксильних сполук з високою селективністю та високим виходом; використання нетоксичних розчинників та більш дешевих каталізаторів; зменшення отримання побічного продукту; сприяння очищенню в промислових масштабах; та мати успіх навіть за наявності додаткових сполук, таких як формальдегід. Можливість відокремлювати побічні продукти від продукту етиленгліколю дозволяє використовувати етиленгліколь у процесах, таких як виробництво полімерів. Виробництво полімерів вимагає, щоб субстрати знаходились у високо чистій формі. Всі дані суттєві переваги робить виробництво, зокрема, етиленгліколю з біоматеріалів, таких як цукор, більш привабливим в промисловості та дозволяє процесам стати комерційно здійсненними.

В одному аспекті спосіб відповідно до представленого винаходу має загальну концентрацію C₁-C₃ оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції щонайменше 25 % за масою оксигенатної вихідної композиції, наприклад, щонайменше 30 % або 35 % або 40 % або 45 % або 50 % або 55 % або 60 % або 65 % або 70 % або 75 % за масою оксигенатної вихідної композиції. В одному варіанті здійснення представленого винаходу, C₁-C₃ оксигенатна сполука оксигенатної вихідної композиції зі стадії а) представляє собою C₂-C₃ оксигенатну сполуку. В іншому варіанті здійснення представленого винаходу, оксигенатна вихідна композиція зі стадії а) містить дві або більше C₁-C₃ оксигенатних сполук, вибраних з групи, яка складається з гліколевого альдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду. Навіть із декількома різними оксигенатними сполуками в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції отримані селективності є все ще дуже високими. В переважному варіанті здійснення, оксигенатна вихідна композиція зі стадії а) містить щонайменше 20 % за масою гліколевого альдегіду та щонайменше 5 % за масою пірувальдегіду. Навіть з такою великою кількістю гліколевого альдегіду та, зокрема, пірувальдегіду в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції отримані селективності є все ще дуже високими.

В одному аспекті представленого винаходу, загальна концентрація за масою C₁-C₃ гідрокси сполуки в композиції гідрокси сполуки становить щонайменше 50 % за масою загальної концентрації C₁-C₃ оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції, наприклад, щонайменше 55 %, або 60 %, або 65 %, або 70 %, або 75 %, або 80 %, або 85 %, або 90 % за масою загальної концентрації C₁-C₃ оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції. Відповідно, спосіб відповідно до представленого винаходу дозволяє мати високу концентрацію C₁-C₃ оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції, низьку концентрацію C₁-C₃ оксигенатної сполуки в зоні реакції та все ще високу концентрацію C₁-C₃ гідрокси сполуки в композиції гідрокси сполуки. В одному варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу, C₁-C₃ гідрокси сполука композиції гідрокси сполуки зі стадії е) представляє собою C₂-C₃ гідрокси сполуку. В іншому варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу, композиція гідрокси сполуки зі стадії е) містить одну або декілька C₁-C₃ гідрокси сполук, вибраних із групи, яка складається з метанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.

В одному аспекті представленого винаходу каталітичний матеріал зі стадії b) може містити металевий компонент, вибраний з групи, яка складається з рутенію, сплаву рутенію, ренію, родію, іридію, паладію, платини, міді та нікелю, та допоміжний матеріал може бути одним або декількома, вибраними з групи, яка складається з вуглецю, діоксиду кремнію, оксиду алюмінію, діоксиду титану, та діоксиду цирконію. Переважні каталітичні матеріали включають рутеній на вуглеці або мідь на вуглеці.

Стадія d) способу відповідно до представленого винаходу може проводитись під початковим парціальним тиском водню щонайменше 0,5 бар, наприклад, щонайменше 5 бар або щонайменше 40 бар, або від 0,5 до 500 бар, або від 0,5 до 200 бар, зокрема, від 0,5 до 5 бар, або від 60 до 140 бар. Реакція стадії d) може проводитись під загальним тиском від 0,8 до 800 бар, наприклад, від 3 до 500, зокрема, від 3 до 10 бар або від 40 до 150 бар. Реакція стадії d) може проводитись при температурі в діапазоні від 50 до 350 °C, наприклад, від 50 до 250 °C, від

60 до 120 °C, від 200 до 250 °C або від 150 до 200 °C.

Спосіб відповідно до представленого винаходу може проводитись в умовах щоб забезпечити рідиннофазову гідрогенізацію оксигенатної сполуки та з присутністю розчинника в зоні реакції стадії d). Автори винаходу виявляли труднощі з отриманням гарної селективності щодо етиленгліколю та пропіленгліколю в каталітичній рідиннофазовій гідрогенізації гліколевого альдегіду та пірувальдегіду.

Умови реакції способу відповідно до представленого винаходу можуть бути вибрані таким чином, що C₁-C₃ оксигенатні сполуки та C₁-C₃гідрокси сполуки фактично знаходяться в рідкій фазі або в газовій фазі під час реакції гідрогенізації.

Коли гідрогенізація представляє собою рідиннофазову гідрогенізацію, гідрогенізація переважно здійснюється при температурі в діапазоні від 60 до 120 °C та парціальному тиску водню в діапазоні від 60 до 140 бар. Коли гідрогенізація представляє собою рідиннофазову гідрогенізацію, парціальний тиск водню представляє собою парціальний тиск газової фази над, або з крапліннями, рідиною гідрогенізації, який є пропорційним до концентрації водню в рідкій фазі.

Коли гідрогенізація представляє собою гідрогенізацію в газовій фазі, гідрогенізація переважно здійснюється при температурі в діапазоні від 200 до 250 °C та парціальному тиску водню в діапазоні від 0,5 до 5 бар.

Відповідно до варіанта здійснення представленого винаходу, розчинник вибирають з групи, яка складається з води, метанолу, етанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю; або їх суміші.

Спосіб відповідно до представленого винаходу є навіть більш переважним, коли його здійснюють в безперервних умовах. Переважно хімічний реактор містить вхідний отвір та вихідний отвір для забезпечення безперервного здійснення процесу.

Гідрогенізація може проводитись в пробковому режимі потоку, або головним чином пробковому режимі потоку, реакторі типу, такому як реактор з шаром носія, реактор з нерухомим шаром, реактор зі зрошувальним шаром, реактор зі псевдозрідженим шаром або реактор зі суспендованим шаром. В таких реакторах фракція композиції гідрокси сполуки виділена на стадії e) може переважно переноситися до зони реакції ii) стадії b). Дана рециркуляція продукту в реактор є дуже вигідним способом зниження концентрація оксигенату в реакційній зоні. Мало того, що концентрація оксигенату знижується, але гліколі потоку продукту мають додатковий стабілізуючий вплив на оксигенати. У промисловому масштабі дуже важливо використовувати продукт як розчинник / розріджувач в зоні реакції, оскільки після реакції гідрогенізації не потрібно видаляти розчинник.

Він може також проводитись в реакторі типу з перемішуванням резервуара, такому як CSTR або реактору Берті. В даному випадку зворотне змішування є настільки вираженим, що при входженні в зону реакції, оксигенатна вихідна композиція змішується з великими кількостями продукту, таким чином, майже миттєво зменшуючи концентрацію оксигенатів.

Оскільки реакція гідрогенізації є сильно екзотермічною, бажаним є вибрати реактори, які мають засоби для контролю за підвищенням температури в реакторах гідрогенізації. Деякі реактори, прийнятні для видалення тепла, можуть бути, але не обмежуються ними, багатотрубчатими реакторами, реакторами, які мають охолодження між різними шарами каталізатора (охолодження між шарами), або рециркуляційними реакторами.

Для рідиннофазової гідрогенізації, промисловий перспективний підхід до реактора може представляти собою так званий реактор зі зрошувальним шаром, де рідина тече вниз через шар каталізатора, та газ додається або в паралельному потоці або противотоком. Рециркуляція може використовуватися для контролю за підвищенням температури реактора. Крім того, рециркуляція буде служити для розбавлення реагентів.

Ще однією перспективною конфігурацією реактора є реактор із суспендованим шаром (розширеним киплячим шаром). В даному реакторі, воднем водень подають з дна/низу та "бульбашки" проходять через рідину субстрату, який містить суспендований каталізатор. Для контролю за температурою може використовуватись змішувач охолодження, занурений в шар суспензії. Завдяки контролю температури в шарі та більш високому ступені зворотного змішування, потрібно менше (або не потрібно зовсім) рециркуляції в реакторі зі суспендованим шаром в порівнянні з реактором зі зрошувальним шаром.

Порівнюючи продуктивність хімічного реактора зі зрошуваним шаром та суспендованого реактора, перший забезпечить більш високий ступінь пробкового режиму потоку, а другий реактор забезпечить більш високий ступінь ізотермічних умов.

Композиція продукту гідрогенізації з d) може бути піддана стадії очистки, такої як дистиляція, фільтрація, адсорбція та/або іонний обмін для виділення гідроксильних сполук. Непрореагований водень, який виділяють на стадії очистки, може бути рециркуляційним в зону

реакції ii) зі стадії b).

Оксигенатна вихідна композиція зі стадії a) може бути отримана з термолітичної фрагментації цукрової композиції.

Спосіб одержання C₁-C₃ гідрокси сполук з цукрових композицій

Відповідно до представленого винаходу, передбаченим є спосіб отримання C₁-C₃ гідрокси сполуки з цукрової композиції, який включає стадії:

i. Забезпечення вихідного розчину цукрової композиції;

ii. Піддавання дії вихідної сировини з a) термолітичній фрагментації для отримання композиції продукту фрагментації, яка містить C₁-C₃ оксигенатну сполуку; та

iii. Необов'язково приведення до потрібних умов композиції продукту фрагментації; та потім

iv. Піддавання композиції продукту фрагментації зі стадії ii) або iii) процесу гідрогенізації відповідно до представленого винаходу, причому композиція продукту фрагментації представляє собою оксигенатну вихідну композицію зі стадії a) способу гідрогенізації відповідно до представленого винаходу.

Необов'язкове приведення до потрібних умов стадії iii) може включати дистиляцію, фільтрацію, адсорбцію та/або іонний обмін для видалення домішок перед гідрогенізацією.

Цукрова композиція вихідного розчину для термолітичної фрагментації може бути вибрана з одного або декількох моносахаридів - фруктози, ксилози, глюкози, манози, галактози, арабінози; дисахаридів - сахарози, лактози, мальтози, або з сиропів, таких як кукурудзяний сироп, сироп цукрової тростини або сироватки. Вихідний розчин зі стадії i), як правило, представляє собою розчин цукру в розчиннику, який містить від 20 до 95 мас. %, наприклад, від 50 до 90 мас. % цукру. розчинник може містити одну або декілька зі сполук, вибраних з групи, яка складається з води, метанолу, етанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю. На стадії фрагментації перевагою є використання розчинників, які містять спирти, оскільки енергія випаровування є нижчою, ніж у води.

C₁-C₃гідрокси продукти, такі як етиленгліколь та пропіленгліколь, отриманий з біоматеріалів, таких як цукри, будуть мати значно більш високий вміст ¹⁴C, ніж такі самі продукти, отримані з нафтохімічних джерел.

Відповідно, передбаченим є продукт відповідно до представленого винаходу, який може бути одержаним за способом отримання C₁-C₃гідрокси сполуки з цукрової композиції, описаної вище. Такий продукт характеризується тим, що має вміст ¹⁴C понад 0,5 частин на трильйон від загального вмісту вуглецю. C₁-C₃ гідрокси сполука може представляти собою етиленгліколь, та щонайменше 70 % вихідного вуглецю може бути виділено у вигляді етиленгліколю або пропіленгліколю. Відповідно до варіанта здійснення представленого винаходу, передбаченим є продукт, який може бути одержаним за способом відповідно до представленого винаходу, характеризується тим, що продукт має вміст ¹⁴C понад 0,5 частин на трильйон (маса за масою) від загального вмісту вуглецю; та, що щонайменше 70 % вихідного вуглецю є виділено у вигляді етиленгліколю або пропіленгліколю в композиції продукту гідрогенізації.

C₁-C₃гідрокси сполука, отримана відповідно до винаходу, така як етиленгліколь або пропіленгліколь, може використовуватись для отримання полімеру, такого як поліетилентерефталат, поліскладноефірні смоли, волокна або плівки. Полімер буде мати вміст ¹⁴C, який відображає фракцію мономерів, яка була отриманою з біоматеріалів.

C₁-C₃гідрокси сполука, отримана відповідно до винаходу, така як етиленгліколь або пропіленгліколь, також може використовуватись як розморожуючий агент, охолоджуюча речовина, протизаморожуючий агент або розчинник.

В одному варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу передбаченою є система безперервного здійснення способу, розкритого в даному документі, де зазначена система містить блок гідрогенізації, такий як багатотрубний реактор, який має вхідний отвір та вихідний отвір, та каталізатор гідрогенізації, як визначено в даному документі, та блок термолітичної фрагментації, який має вхідний отвір та вихідний отвір, причому вихідний отвір зазначеного блока термолітичної фрагментації є рідинно сполученим з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації. В одному варіанті здійснення, вихідний отвір зазначеного блока термолітичної фрагментації є безпосередньо, рідинно сполученим з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації. Блок фрагментації містить реактор фрагментації, який містить прийнятний вхідний отвір для вихідної сировини та вихідний отвір для композиції продукту фрагментації (потoku). Блок гідрогенізації містить хімічний реактор, який включає прийнятні вхідні отвори для оксигенатної вихідної композиції та водню, та вихідні отвори для композиції гідрокси продукту (потoku) та надлишку водню.

В одному варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу, вихідний отвір блоку фрагментації є безпосередньо, рідинно сполученим з вхідним отвором блока гідрогенізації за

допомогою трубопровідного обладнання, прийнятного для доставки високотемпературних газів та рідин. "Безпосередньо" є призначеним стосуватися передачі від блоку фрагментації до блоку гідрогенізації, який не переривається значними затримками або очищенням. Однак, може бути сконденсованим для забезпечення гідрогенізації в рідині. Перевага безпосередньої передачі продукту фрагментації в блок гідрогенізації полягає в тому, що тепло, яке залишається в продукті фрагментації, може зберігатися, та якщо гідрогенізація представляє собою гідрогенізацію в газовій фазі, стадія випарювання вихідної речовини може бути виключеною, оскільки це вже відбувається в газовій фазі.

В іншому варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу, система додатково має рециркуляцію водню з вихідного отвору блока гідрогенізації до вхідного отвору або вхідного отвору водню блока гідрогенізації. Відповідно, надлишок водню може бути рециркульованим в блок гідрогенізації, таким чином підвищуючи економічну ефективність. Рециркуляція може бути сполучена з вхідним отвором водню або може бути рециркульованим безпосередньо в хімічний реактор.

Короткий опис креслень

Фігура 1: співвідношення C_3/C_6 , побудоване як функція вихідної концентрації пірувальдегіду (40 мг Ru/C доданий як каталізатор). C_3 включає ацетол та пропіленгліколь, та C_6 включає всі C_6 побічні продукти, утворені за рахунок альдольної конденсації пірувальдегіду.

Визначення

Термін "оксигенатна вихідна композиція" є призначеним, щоб стосуватися оксигената, що включає рідину, яка проходить через вхідний отвір реактора, використовуюваного для проведення гідрогенізації. Коли оксигенатна композиція є отриманою з термолітичної фрагментації цукрової композиції, вона може на додаток до C_1 - C_3 оксигенатних сполук, містити інші сполуки, наприклад органічні кислоти, такі як оцтова кислота, мурашина кислота, гліколева кислота та/або молочна кислота; фурани, такі як фурфурол та/або 5-(гідроксиметил)фурфурол; та розчинники, такі як вода.

В представленому контексті, термін " C_1 - C_3 оксигенатна сполука" є призначеним, щоб стосуватися органічної сполуки, які включають від 1 до 3 атомів вуглецю та щонайменше один карбонільний зв'язок (кетон або альдегід).

Термін "оксигенатна вихідна композиція, яка містить C_1 - C_3 оксигенатну сполуку" є призначеним, щоб стосуватися оксигенатної вихідної композиції, яка містить одну або декілька C_1 - C_3 оксигенатних сполук. Він також може включати незначні кількості інших органічних сполук.

В представленому контексті, "гідрогенізація в газовій фазі" є призначеним, щоб стосуватися гідрогенізації, в якій субстрат (в даному документі C_1 - C_3 оксигенатна сполука) фактично знаходиться в газоподібній формі в зоні реакції каталітичного матеріалу. Наприклад, щонайменше 80 мас. %, наприклад, щонайменше 90, 92, 94 або 96 мас. %, знаходиться в газоподібній формі. Відповідно, це означає, що 80-100 мас. %, наприклад, 90-100, 92-100, 94-100 або 96-100 мас. %, знаходиться в газоподібній формі.

В представленому контексті, термін "рідиннофазова гідрогенізація" є призначеним, щоб стосуватися гідрогенізації, в якій субстрат (в даному документі C_1 - C_3 оксигенатна сполука) фактично знаходиться в рідинному розчин в зоні реакції каталітичного матеріалу. Наприклад, щонайменше 80 мас. %, наприклад, щонайменше 90, 92, 94 або 96 мас. %, знаходиться в рідкій формі. Відповідно, це означає, що 80-100 мас. %, наприклад, 90-100, 92-100, 94-100 або 96-100 мас. %, знаходиться в рідкій формі.

В представленому контексті, термін "зона реакції" є призначеним, щоб стосуватися ділянки навколо каталізатора, причому оксигенатна вихідна композиція поставляється в контакт з каталізатором гідрогенізації. В деяких варіантах здійснення зона реакції може бути визначена стінками хімічного реактора. У безперервному реакторі, зона реакції може бути визначена стінками реактора, та вхідним отвором та вихідним отвором. При рідкій гідрогенізації зона реакції представляє собою рідку рідину реактора. При гідрогенізації в газовій фазі зона реакції визначається стінками реактора, та якщо присутніми є вхідний отвір та вихідний отвір, кінцем вхідного отвору та початком вихідного отвору.

Термін "композиція продукту гідрогенізації" є призначеним, щоб стосуватися гідрокси, що включає рідину в результаті реакції гідрогенізації. Коли композиція продукту гідрогенізації є отриманою з гідрогенізації продукту фрагментації термолітичної фрагментації цукрової композиції, може на додаток до C_1 - C_3 гідрокси сполук, містити інші сполуки, наприклад, органічні кислоти, такі як оцтова кислота, мурашина кислота, гліколева кислота та/або молочна кислота; фурани, такі як фурфурол та/або 5-(гідроксиметил)фурфурол; та розчинники, такі як вода.

Концентрації, наведені у відсотках, слід розуміти як масовий % (тобто маса x на загальну масу), якщо не вказане інше.

В представленому контексті, термін "C₁-C₃ гідрокси сполука" є призначеним, щоб стосуватися органічної сполуки, яка містить від 1 до 3 атомів вуглецю та щонайменше одну гідроксильну групу (спирт), та яка може бути отримана шляхом гідрогеізації C₁-C₃ оксигенатної сполуки.

5 Термін "композиція продукту гідрогеізації, яка містить C₁-C₃ гідрокси сполуку" є призначеним, щоб стосуватися композиції продукту гідрогеізації, яка містить одну або декілька C₁-C₃ гідрокси сполук.

Термін "каталітичний матеріал" слід розуміти, як будь-який матеріал, який є каталітично активним. Це також означає термін "каталізатор". Всі терміни можуть використовуватись
10 взаємозамінно.

Терміни "Cu на вуглеці" та "Cu/C" є призначеними, щоб стосуватися каталітично активного матеріала, який має підкладку з вуглецю (такого як активований вуглець/вуглецеві нанотрубки/графен/фулерени) з частинками міді, нанесеними на допоміжний матеріал. Як буде відомо кваліфікованому фахівцю, головним чином це представляє собою поверхню частинок
15 Cu, які забезпечують каталітичну активність. Відповідно, бажаною є велика площа поверхні частинок Cu.

Термін "виділення" є призначеним, щоб стосуватися або для збору композиції продукту гідрогеізації або для спрямування композиції продукту гідрогеізації на наступну стадію, таку як блок очистки.

20 Термін "вихід" в представленому контексті є призначеним, щоб стосуватися молярної фракції C₁-C₃ оксигенатної сполуки, яка є перетвореною у відповідну C₁-C₃ гідрокси сполуку (тобто C₁ в C₁; C₂ в C₂; та C₃ в C₃).

Термін "перетворення" в представленому контексті є призначеним, щоб стосуватися молярної фракції C₁-C₃ оксигенатної сполуки, яка взаємодіяла під час процесу гідрогеізації з
25 утворенням бажаної C₁-C₃ гідрокси сполуки або інших продуктів.

Термін "селективність" є призначеним, щоб стосуватися молярної фракції бажаного продукту, утвореного на субстрат перетвореного. В представленому контексті субстрат для C₁ гідрокси сполуки, як вважається, є тільки C₁ оксигенатними сполуками, присутніми в оксигенатній вихідній композиції; субстрат для C₂ гідрокси сполуки, як вважається, є тільки C₂
30 оксигенатними сполуками, присутніми в оксигенатній вихідній композиції; та субстрат для C₃ гідрокси сполуки, як вважається, є тільки C₃ оксигенатними сполуками, присутніми в оксигенатній вихідній композиції. Селективність може бути розрахована як вихід, поділений на перетворення.

Термін "вихідний" (парціальний тиск водню/оксигенатна молярна фракція/концентрація оксигенату тощо) є призначеним, щоб стосуватися парціального тиску або молярної фракції в
35 той момент, коли він спочатку відповідає каталітичному матеріалу.

Термін "постійні умови" є призначеним, щоб стосуватися дійсно безперервних умов (таких як в реактор зі псевдозрідженим шаром або реактор з шаром носія, необов'язково з рециркуляцією композиції продукту гідрогеізації у вихідний потік або у вхідний отвір реактора), але також є
40 призначеним, щоб стосуватися напів-безперервних умов, таких як багаторазова подача невеликих порцій оксигенатної вихідної композиції в рідину реактора та багаторазове збирання невеликих порцій композиції гідрокси сполуки з вихідного отвору реактора.

"рідина реактора" є призначеним, щоб стосуватися рідини, присутньої в зоні реакції, включаючи як напореаговані оксигенатні сполуки, утворені гідрокси сполук та будь-який
45 присутній розчинник або розріджувач.

Приклад

Приклад 1: Вплив вихідної концентрації C₁-C₃ оксигената

Експеримент проводився в автоклаві. 3,1 г C₁-C₃ оксигенатної вихідної композиції подавали в автоклав. Концентрація C₁-C₃ оксигенатів в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції варіювала
50 відповідно до таблиці 1 нижче. C₁ оксигенати, присутні в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції, в основному представляють собою формальдегід (FA). C₂ оксигенати, присутні в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції, в основному представляють собою гліколевого альдегіду (GA) та гліоксаль. C₃ оксигенати, присутні в C₁-C₃ оксигенатній вихідній композиції, в основному представляють собою пірувальдегід (PA) та ацетол. Відповідно до початкової концентрації
55 гліколевого альдегіду (GA), яка знаходиться в діапазоні від 16 г/л до 264 г/л. C₁-C₃ оксигенатну вихідну композицію гідрогеізували протягом 16 годин при 80 °C та 90 бар H₂ з 0,040 г 5 % Ru/C каталізатора. Кількість каталізатора зберігалася постійною в усіх експериментах, це означає, що відносна кількість каталізатора, в порівнянні з субстратом збільшується зі зменшенням концентрації оксигенату. Після гідрогеізації, композиція продукту гідрогеізації була виділена,
60 та вміст етиленгліколю (EG) та пропіленгліколю (PG) визначали з використанням стандартних

- способів. Вихід EG розраховували як молі утвореного EG на моль гліколевого альдегіду та гліюксалу у вихідній композиції. Вихід PG розраховували як молі утвореного PG на моль пірувальдегіда та ацетолу у вихідній композиції. Таблиця 1 наводиться огляд результатів. Повне перетворення GA отримували при концентрації GA аж до 129 г/л (запис 1-4). З даних експериментів видно, що вихід етиленгліколю (EG) знижується зі збільшенням концентрації оксигенату. Більш високі концентрації GA 196 г/л та 264 г/л не досягали повного перетворення через 16 годин (запис 5 та 6), постійно спостерігалось падіння селективності EG до 82 % та 74 %, відповідно. Тенденція, яка спостерігалась щодо виходу EG була подібною на виходу PG.

Таблиця 1

Гідрогенізація C₁-C₃ оксигенатних вихідних композицій з різними концентраціями оксигенату

Запис	C ₃ в сировині	C ₂ в сировині	C ₁ в сировині	C ₂ перетворення	EG вихід	EG селективність	PG вихід
1	2,4 г/л	16 г/л	1,4 г/л	100 %	96 %	96 %	71 %
2	4,7 г/л	31 г/л	2,7 г/л	100 %	95 %	95 %	68 %
3	9 г/л	62 г/л	5,4 г/л	100 %	93 %	93 %	61 %
4	20 г/л	129 г/л	11 г/л	100 %	85 %	85 %	50 %
5	29 г/л	196 г/л	17 г/л	96 %	78 %	82 %	45 %
6	40 г/л	264 г/л	23 г/л	44 %	33 %	74 %	н.а.

Приклад 2: безперервний процес

Для реалізації гідрогенізації суміші оксигенату використовували безперервну перемішувальну ємність реактора (CSTR). CSTR складається з 500 мл автоклава з можливістю подачі рідини та газу в реактор, а також виведення реакційної рідини та газу з реактора. Гідрогенізацію здійснювали шляхом завантаження 20 г 5 мас. % Ru/C каталізатора в кошику для каталізатора Робінсона-Махоні, який встановлювали в автоклав. В автоклав потім завантажували 300 мл води, герметично закривали, та продували азотом. Реактор був під тиском до 80 бар, використовуючи водень, та температуру підвищували до 90 °C. Водень подавався в реактор з швидкістю 80 нмл/хв., тоді як газ виводили з реактора з швидкістю, достатньою, щоб підтримувати тиск постійним. Оксигенатну сировину з композицією, наведеною в таблиці 2, подавали в реактор зі швидкістю 0,1 г/хв., тоді як рідкий продукт виводили з такою ж швидкістю, щоб отримувати постійну кількість реакційної рідини в реакторі. Через енергійне перемішування реактора, вихідна сировина, яка в подавалась в реактор, майже повністю негайно змішувалась з рідиною в реакторі після введення в реактор, по суті, розбавляючи вихідну сировину композицією продукту. Оскільки реактор в даних умовах працює при високому перетворенні (тобто >95 %), це означає, що концентрація субстрату в зоні реакції є постійно низькою. Коли досягався стаціонарний стан, вміст етиленгліколю (EG) та пропіленгліколю (PG) у виділеній композиції продукту гідрогенізації визначали з використанням стандартних способів. Досягався вихід EG-85 %. Досягався вихід PG-70 %.

Таблиця 2

Концентрація оксигенатів у вихідній сировині

Сполука	Концентрація [г/л]
Гліколевий альдегід	244
Формальдегід	38
Пірувальдегід	22
Гліюксаль	16
Ацетол	14

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Спосіб одержання C₁-C₃гідроксисполуки, який включає стадії:
 - забезпечення оксигенатної вихідної композиції, яка містить C₁-C₃оксигенатну сполуку загальною концентрацією щонайменше 20 % за масою оксигенатної вихідної композиції; та

b) забезпечення хімічного реактора, який включає

i) вхідну зону, з'єднану текучим середовищем, з

ii) зоною реакції, яка містить гетерогенний каталітичний матеріал гідрогенізації, з'єднаною текучим середовищем, з

5 iii) вихідною зоною;

потім

c) подача оксигенатної вихідної композиції зі стадії a) у вхідну зону реактора i) зі стадії b) для одержання вихідної загальної концентрації C₁-C₃оксигенатної сполуки менше ніж 20 % за масою текучого середовища реактора в зоні реакції ii) зі стадії b); та

10 d) в зоні реакції ii) взаємодія C₁-C₃оксигенатної сполуки з воднем в присутності каталітичного матеріалу для одержання C₁-C₃гідроксисполуки; та потім

e) виділення з вихідної зони iii) композиції гідроксисполуки, яка містить C₁-C₃гідроксисполуку.

2. Спосіб за п. 1, в якому загальна концентрація C₁-C₃оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції становить щонайменше 25 % за масою оксигенатної вихідної композиції, наприклад, щонайменше 30 або 35, або 40, або 45, або 50, або 55, або 60, або 65, або 70, або 75 % за масою оксигенатної вихідної композиції.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому оксигенатна вихідна композиція зі стадії a) містить дві або більше C₁-C₃оксигенатних сполук, вибраних з групи, яка складається з гліколевого альдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду.

20 4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому оксигенатна вихідна композиція зі стадії a) містить щонайменше 20 % за масою гліколевого альдегіду та щонайменше 5 % за масою пірувальдегіду.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому загальна концентрація за масою C₁-C₃гідроксисполуки в композиції гідроксисполуки становить щонайменше 50 % за масою загальної концентрації C₁-C₃оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції, наприклад, щонайменше 55 або 60, або 65, або 70, або 75, або 80, або 85, або 90 % за масою загальної концентрації C₁-C₃оксигенатної сполуки в оксигенатній вихідній композиції.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому селективність етиленгліколю (моль/моль C₂) становить щонайменше 80 %, наприклад, щонайменше 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 або 97 %.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому селективність пропіленгліколю (моль/моль C₃) становить щонайменше 60 %, наприклад, щонайменше 65, 70, 75, 80 %.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому композиція гідроксисполуки зі стадії e) містить одну або декілька C₁-C₃гідроксисполук, вибраних з групи, яка складається з метанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому C₁-C₃оксигенатна сполука являє собою C₂-C₃оксигенатну сполуку.

10. Спосіб за будь-яким одним з попередніх пунктів, в якому C₁-C₃гідроксисполука являє собою C₂-C₃гідроксисполуку.

40 11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому каталітичний матеріал зі стадії b) містить металевий компонент, вибраний з групи, яка складається з рутенію, сплаву рутенію, ренію, родію, іридію, паладію, платини, міді та нікелю.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому каталітичний матеріал зі стадії b) містить допоміжний матеріал, такий як один або декілька, вибраних з групи, яка складається з вуглецю, діоксиду кремнію, оксиду алюмінію, діоксиду титану та діоксиду цирконію.

45 13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому каталітичний матеріал зі стадії b) містить рутеній на вуглеці або мідь на вуглеці.

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому каталітичну реакцію зі стадії d) здійснюють під початковим парціальним тиском водню щонайменше 0,5 бар, наприклад, щонайменше 5 бар або щонайменше 40 бар, або від 0,5 до 500 бар, або від 0,5 до 200 бар, зокрема від 0,5 до 5 бар, або від 60 до 140 бар.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому реакція зі стадії d) здійснюється при температурі в діапазоні від 50 до 350 °C, наприклад, від 50 до 250, від 60 до 120 °C, від 200 до 250 °C або від 150 до 200 °C.

55 16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому реакція зі стадії d) здійснюється при температурі в діапазоні від 200 до 250 °C та парціальному тиску водню в діапазоні від 0,5 до 5 бар.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, в якому реакція зі стадії d) здійснюється при температурі в діапазоні від 60 до 120 °C та парціальному тиску водню в діапазоні від 60 до 140 бар.

18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому стадія d) здійснюється в умовах, щоб забезпечити рідиннофазову гідрогенізацію оксигенатної сполуки, та розчинник є присутнім в зоні реакції зі стадії d).
- 5 19. Спосіб за п. 18, в якому розчинник містить одну або декілька сполук, вибраних з групи, яка складається з води, метанолу, етанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.
20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де спосіб здійснюють в безперервних умовах.
21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому реактор зі стадії c) являє собою реактор з пробковим режимом потоку, такий як реактор з шаром носія, реактор з нерухомим шаром, реактор зі зрошувальним шаром, реактор зі псевдозрідженим шаром або реактор із суспендованим шаром.
- 10 22. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому фракція композиції гідроксисполуки, виділена на стадії e), переноситься в зону реакції ii) зі стадії b).
23. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-20, в якому реактор зі стадії c) являє собою реактор з перемішуваною ємністю, такий як CSTR або реактор Берті.
- 15 24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому композиція продукту гідрогенізації зі стадії e) піддається стадії очистки, такий як дистиляція, фільтрація, адсорбція та/або іонний обмін для виділення C₁-C₃гідроксисполуки.
25. Спосіб за п. 24, в якому непрореагований водень, виділений на стадії очистки, рециркулюється в зону реакції ii) зі стадії b).
- 20 26. Спосіб одержання C₁-C₃гідроксисполуки, який включає стадії:
- i) забезпечення вихідного розчину цукрової композиції;
- ii) піддавання дії вихідної сировини з i) термолітичній фрагментації для одержання композиції продукту фрагментації, яка містить C₁-C₃оксигенатну сполуку; та
- iii) необов'язково кондиціонування композиції продукту фрагментації; та потім
- 25 iv) піддавання композиції продукту фрагментації зі стадії ii) або iii) способу за будь-яким з пп. 1-25, де композиція продукту фрагментації являє собою оксигенатну вихідну композицію за п. 1 зі стадії a).
27. Спосіб за п. 26, в якому цукрову композицію вибирають з одного або декількох з моносахаридів - фруктози, ксилози, глюкози, манози, галактози, арабінози; та/або дисахаридів - сахарози, лактози, мальтози.
- 30 28. Спосіб за п. 26 або п. 27, в якому вихідний розчин зі стадії i) являє собою розчин цукру в розчиннику, який містить від 20 до 95, наприклад від 50 до 90 мас. % цукру.
29. Спосіб за будь-яким з пп. 26-28, в якому розчинник містить одну або декілька сполук, вибраних з групи, яка складається з води, метанолу, етанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.
- 35 30. Система для безперервного виконання способу за будь-яким з пп. 1-29, де зазначена система містить блок гідрогенізації, такий як багатотрубний реактор, який має вхідний отвір та вихідний отвір, та каталізатор, як визначено в будь-якому з наведених пунктів, та блок термолітичної фрагментації, який має вхідний отвір та вихідний отвір, причому вихідний отвір зазначеного блока термолітичної фрагментації є з'єднаним текучим середовищем з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації.
- 40 31. Система за п. 30, в якій вихідний отвір зазначеного блока термолітичної фрагментації є безпосередньо з'єднаним текучим середовищем з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації.
- 45 32. Система за п. 30 або п. 31, яка додатково має рециклінг водню з вихідного отвору блока гідрогенізації до вхідного отвору блока гідрогенізації.

