



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 123868

(13) C2

(51) МПК

C07C 29/141 (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 08546	(72) Винахідник(и):	Осмундсен Крістіан Моруп (DK), Торнінг Есбен (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:	17.06.2021	(74) Представник:	Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	РА 2016 00006	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2015/055315 A1, 23.04.2015 US 4496781 A, 29.01.1985 US 4200765 A, 29.04.1980 US 4762817 A, 09.08.1988 US 7094932 B2, 22.08.2006
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	07.01.2016		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DK		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2018, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	16.06.2021, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2017/050215, 05.01.2017		

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ З ЦУКРІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання етиленгліколю та інших С₁-С₃гідроксисполук, який включає стадії гідрогенізації композиції, що містить сполуки оксигенату С₁-С₃ у газовій фазі у присутності міді на вуглецевому каталізаторі.

UA 123868 C2

Галузь техніки

Винахід стосується покращеного способу гідрогенізації для каталітичної гідрогенізації низькомолекулярних оксигенатних сполук до їх гідроксильних аналогів. Зокрема, перетворення представляє собою перетворення в газовій фазі, з використанням каталізатора на основі міді на вуглеці. Спосіб є прийнятним для перетворення композиції C₁-C₃ оксигенату, 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 гідроформуванням 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 проілюстровано 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 її важко відновити. 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, а бажаний продукт може далі взаємодіяти, як це показано в US 2014/0039224 A1 та US 5,393,542 B1.

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

Відомо, що цукри можуть піддаватися термолітичній фрагментації для одержання композиції продукту фрагментації, що включає оксигенатні сполуки, такі як гліколевий альдегід (US 7,094,932 B2); композиція сирого продукту фрагментації включає сполуки C₁-C₃ оксигенату, включаючи формальдегід, гліколевий альдегід, гліоксаль, пірувальдегід та ацетол. Таким чином, це складна композиція продуктів, які мають різні фізико-хімічні властивості. Основним продуктом даної реакції є гліколевий альдегід [US 7,094,932 B2]. Вода є розчинником в даній реакції.

Відомо також, що чистий гліколевий альдегід може бути гідрогенізованим до етиленгліколю. US 4,200,765 B1 розкриває гідрогенізацію гліколевого альдегіду 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]. US 4,321,414 B1 та US 4317946 B1 розкривають гідрогенізацію гліколевого альдегіду з гомогенним каталізатором рутенію та 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 рутенію на вуглецю [Ru/C] в етиленгліколі та слідами ацетонітрилу як розчинника.

Як проілюстровано, дві стадії, термолітична фрагментація глюкози для одержання, зокрема, гліколевого альдегіду, та гідрогенізації чистого гліколевого альдегіду у рідкій фазі, є представленими незалежною. Проте для того, щоб продукт фрагментації композиції був гідрогенізованим, використовуються трудомісткі процеси розділення, щоб видалити формальдегід із композиції продукту фрагментації, з метою уникнення отруєння формальдегідом каталізатора гідрогенізації [US 5,210,337 B1]. 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 високої виходу в органічних розчинниках, передбаченими є умови відповідної реакції, причому реакція з водою як розчинником, виявилася менш успішною. US 5,393,542 B1 розкриває термічну деградацію гліколевого альдегіду (2-гідроксіацетальдегіду) при температурі 90 °C або вище, та причому

вода є розчинником.

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; US 5,210,337 B1 розкриває проблему розкладання гліколевого альдегіду з утворенням формальдегіду та, отже, отруєння каталізатора гідрогенізації. Можливо також, що гліколевий альдегід може самостійно конденсуватися або конденсуватися з іншою C₁-C₃ оксигенатною сполукою, також проілюстровано в 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 таких факторів, як температура, тиск, 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.

Насправді, зусилля, спрямовані на забезпечення процесу у промисловому масштабі для гідрогенізації складної 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 гідрогенізації навіть при низьких концентраціях формальдегіду. Показано, що реакційні умови впливають на селективність, швидкість перетворення та термін служби каталізатора гідрогенізації. Нарешті, утворення небажаних побічних продуктів являє собою втрату матеріалу та, таким чином, втрату вартості, та, крім того, побічні продукти можуть ускладнювати подальше очищення композиції продукту гідрогенізації.

Отже, все ще існує потреба в покращенні процесів отримання етиленгліколю з цукрів за допомогою термолітичної фрагментації цукрів із подальшою каталітичною гідрогенізацією отриманої композиції продуктів фрагментації для уникнення токсичних композицій, отримання більш високого виходу та вищої селективності та зменшення кількості небажаних побічних продуктів. Для того, щоб забезпечити процеси, придатні для промислового виробництва етиленгліколю, такі процеси повинні бути економічно конкурентоздатними.

Суть винаходу

Для розробки виробництва в промислових масштабах етиленгліколю та інших C₁-C₃ гідроксидних сполук з біоматеріалів, таких як цукрові композиції, бажано підвищити їх ефективність. Загалом, це включає збільшення загрузок субстратів, зменшення кількості та збільшення терміну служби каталітичних матеріалів та зменшення кількості побічних продуктів.

Автори винаходу несподівано виявили, що проведення реакції каталітичної гідрогенізації в газовій фазі в присутності каталітичного матеріалу на основі Cu на вуглецї, надає ряд переваг.

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

Відповідно до представленого винаходу, для отримання C₁-C₃гідроксисполуки передбаченим є покращений процес гідрогенізації, який включає стадії:

a) Забезпечення композиції вихідних сполук, що включає C₁-C₃ оксигенатну сполуку оксигену, та

b) Забезпечення каталітичного матеріалу гідрогенізації, який містить Cu на вуглецї, потім

c) взаємодії композиції зі стадії a) із воднем у присутності каталізатора зі стадії b) та в умовах, які забезпечують гідрогенізацію в газовій фазі оксигенатної сполуки, для одержання композиції продукту гідрогенізації, та потім

d) виділення композиції продуктів гідрогенізації.

Процес гідрогенізації відповідно до представленого винаходу має переваги в тому, що він є більш ефективним, ніж відомі процеси; що дає змогу використати продукт термолітичної фрагментації цукрових композицій, який містить оксигенат, як вихідну сировину для одержання відповідних гідрокси сполук при високій селективності та високому виході; усунення необхідності неводних розчинників в способі гідрогенізації; що дозволяє використовувати більш дешевші каталізатори; скорочує утворення побічного продукту; що дозволяє проводити очищення в промисловому масштабі; та не впливає на наявність додаткових сполук, таких як формальдегід.

По суті, в способі відповідно до представленого винаходу, формальдегід може розкладатись на H_2 та CO у присутності каталізатора Cu/C . Оскільки H_2 являє собою реагент у реакції гідрогенізації, він може споживатися в реакції гідрогенізації в реакторі. Можливість відокремлювати побічні продукти від етиленгліколевого продукту дозволяє використовувати етиленгліколь у процесах, таких як виробництво полімерів. Виробництво полімерів вимагає, щоб субстрати мали високочисту форму. Всі ці бажані переваги роблять вироблення, зокрема, етиленгліколю з біоматеріалів, таких як цукор, більш привабливим для промисловості та дозволяє цим процесам стати комерційно здійсненими.

Зокрема, спосіб відповідно до винаходу, який включає в себе використання каталізатора міді на вуглецю в газофазному гідрогенізуванні, демонструє значно покращену селективність та активність у порівнянні із звичайними каталізаторами гідрогенізації газофазного альдегіду, такими як $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (US 4762817, US 5,155,086 та 5,302,569). Фактично можуть бути отримані майже кількісні виходи етиленгліколю. Крім того, продуктивність етиленгліколю та пропіленгліколю становить приблизно на 30 % вище звичайного газофазного каталізатора; враховуючи те, що для звичайного каталізатора навантаження міді є в 10 разів вище, дане відкриття є особливо неочікуваним. Таким чином, активність каталізатора на основі активного вуглецю в 13 разів вище, ніж у каталізатора на металевій основі у. Оскільки ціна металу складає значну частину загальної вартості каталізатора, таке різке скорочення необхідної кількості металу перетворюється на значно дешевший каталізатор. Крім того, мідь на вуглецю як каталітичний матеріал повністю не впливає на присутність у формальдегіді у вихідних речовинах.

В одному варіанті здійснення представленого винаходу C_1 - C_3 оксигенатна сполука вихідної оксигенатної композиції зі стадії а) представляє собою C_2 - C_3 оксигенатну сполуку. В іншому варіанті здійснення представленого винаходу вихідна оксигенатна композиція, яка входить до складу стадії а), включає одну або декілька C_1 - C_3 оксигенатних сполук, вибраних із групи, яка складається з глікольальдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду. В ще одному варіанті здійснення представленого винаходу вихідна оксигенатна композиція, включає принаймні дві C_1 - C_3 оксигенатні сполуки, вибрані з групи, яка складається з глікольальдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду. Коли вихідна оксигенатна композиція, представляє собою продукт термолітичної фрагментації цукрової композиції, вона буде містити всі вказані вище C_1 - C_3 оксигенатні сполуки в різних кількостях. Кількість кожної сполуки буде залежати від умов фрагментації, але в загальній складності вона буде в межах наступного діапазону маси на загальну масу оксигенатів: глікольальдегіду 40-85 %, гліоксалу 2-5 %, пірувальдегіду 7-30 %, ацетолу 1-10 % та формальдегіду 1-25 %.

В одному варіанті здійснення представленого винаходу композиція продукту гідрогенізації зі стадії d) включає одну або декілька C_1 - C_3 гідрокси сполук, вибраних із групи, яка включає метанол, етиленгліколь та пропіленгліколь. В іншому варіанті здійснення, відповідно до представленого винаходу, C_1 - C_3 гідрокси сполука композиції гідрокси продукту зі стадії e) представляє собою C_1 - C_3 гідрокси сполуку.

Спосіб відповідно до представленого винаходу може бути здійснений у безперервних умовах. Це є перевагою в промисловому масштабі, оскільки безперервні процеси є більш ефективними. Взагалі, процес може бути здійснений у хімічному реакторі, який містить: i) вхідну зону в рідинному сполученні; ii) реакційну зону, яка містить матеріал гетерогенного каталізатора гідрогенізації, в рідинному з'єднанні з iii) зоною випуску.

Оскільки реакція гідрогенізації є сильно екзотермічною, бажано вибирати реактори, які мають засоби для контролю за підвищенням температури в реакторі. Деякі реактори, прийнятні для відводу тепла, можуть бути (але не обмежуючись ними) багатотрубними реакторами, реакторами, які мають охолодження між різними шарами каталізатора (міжшарове охолодження) або реакторами для рециклінгу.

Одна з прийнятних до здійснення концепцій реактора представляє собою підкатегорію фіксованого/упакованого шару, де каталізатор розділений між численними трубками, та ці трубки розташовані в середовищі для теплопередачі. Середовищем для теплопередачі можуть бути кип'яча вода, яка при випаровуванні поглинає тепло від екзотермічної реакції і, таким чином, виробляє пар, який буде використаний будь-де у процесі. Ця концепція реактора відома як багатотрубний реактор з нерухомим шаром або реактор з кип'ячою водою.

Інша, прийнятна до здійснення, концепція реактора представляє собою псевдозріджений шар із занурюваними охолоджувальними змійовиками. Даний реактор може забезпечити дуже гарний контроль температури, а також виробляти водяну пару.

Порівнюючи продуктивність хімічної реакції багатотрубного реактора з фіксованим шаром з реактором з псевдозрідженим шаром, перший забезпечує більш високий ступінь витиснення

газової фази в потоковому режимі роботи, а другий реактор забезпечує більш високий ступінь ізотермічних умов.

У безперервних умовах реакторна рідина, зазвичай, повинна бути спрямована з зони виходу через вихідний патрубок. Ця рідина також називається композицією гідрогенізованого продукту та містить С₁-С₃ гідроксидну сполуку. Композиція гідрогенізованого продукту може бути спрямована безпосередньо до одиниці очищення або може бути зібрана.

В одному аспекті представленого винаходу, вихідну оксигенатну композицію зі стадії а) вводять у газову фазу перед стадією с) гідрогенізації оксигенатів, наприклад, використовуючи розпилюючу форсунку. В одному з варіантів здійснення композиція для подачі оксигенату на стадії а) надається як газозфазна композиція. Перевага цього полягає в тому, що композицію для подачі газоподібної оксигенатної вихідної сполуки можуть подавати до реактора гідрогенізації без попередньої стадії її випарювання. Також не потрібно є і конденсація композиції продукту фрагментації.

В одному аспекті представленого винаходу, каталітичний матеріал гідрогенізації зі стадії b) має навантаження Si на вуглець у діапазоні від 0,1 до 70 мас. %, таке, як від 1 до 20, або від 2 до 15, або від 4 до 10.

В одному аспекті представленого винаходу стадію с) проводять під початковим тиском водню щонайменше 0,5 бар, такому як, принаймні 0,6 або 0,7 або 0,8 або 0,9 або 1,0 бар, або в діапазоні від 0,5 до 10 бар або від 0,7 до 5 бар. Відповідно до варіанта здійснення представленого винаходу, молярна фракція вихідної оксигенатної сполуки зі стадії с) становить від 0,001 до 0,5, така як від 0,01 до 0,5, від 0,05 до 0,3 або від 0,1 до 0,2. Газоподібний водень може подаватися до реактора у вигляді чистого водневого газу або у формі газоподібного водню, що містить домішки, такі як монооксид вуглецю. Монооксид вуглецю не заважає реакціям гідрогенерації. У присутності води він перетворюється на вуглекислий газ і водень над матеріалом каталізатора.

Стадія с) способу відповідно до представленого винаходу може проводитись під дією тиску в діапазоні від 0,8 до 500 бар, такому, як від 0,9-100 до 0,9-10 бар. Температура реакції на стадії с) може становити від 100 до 400 °C, така як від 150 до 300 °C, від 200 до 250 °C.

Відповідно до одного варіанту здійснення представленого винаходу, стадію с) реагування композиції вихідної оксигенатної сполуки з водою у присутності каталітичного матеріалу гідрогенізації проводять у хімічному реакторі. Хімічні реактори, придатні для безперервної роботи способу відповідно до представленого винаходу, переважно мають один або декілька впускних отворів та один або декілька випускних отворів, наприклад один або декілька вхідних отворів оксигенату, вхід водню, вхід каталізатора та один або більше вихід продукту гідрогенізації, вихід виснаженого каталізатора, вихід надлишку газу.

Відповідно до іншого варіанту здійснення представленого винаходу спосіб проводять із співвідношенням швидкості потоку за масою вихідної оксигенатної композиції зі стадії а) до маси каталітичного матеріалу зі стадії b), завантаженого в реактор, у діапазоні від 0,001 до 1000 г С₁-С₃ оксигенатних сполук на г каталізатора на годину, наприклад від 0,01 до 500, або від 0,1 до 400 г С₁-С₃ оксигенатних сполук на г каталізатора на годину.

Відповідно до одного варіанту здійснення представленого винаходу, композиція продукту гідрогенізації, одержана за допомогою способу відповідно до представленого винаходу, може містити одну або більше С₁-С₃ гідрокси сполук, вибраних з метанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю. Коли вихідна оксигенатна композиція представляє собою продукт фрагментації термолітичної фрагментації цукрової композиції, різні С₁-С₃ оксигенатні сполуки будуть перетворені у відповідні гідроксидні сполуки. Склад продукту гідрогенізації, відповідно, міститиме всі вказані вище С₁-С₃гідроксисполуки у різних кількостях. Кількість кожної сполуки буде залежати від умов фрагментації. Відповідно до варіанта здійснення представленого винаходу композиція продукту гідрогенізації містить метанол у діапазоні від 0 до 25 %, етиленгліколь у діапазоні від 35 до 90 % та пропіленгліколь в діапазоні від 5 до 40 мас. % за загальною масою гідрокси сполук.

Переважні С₁-С₃гідроксисполуки представляють собою етиленгліколь та пропіленгліколь. Перевага способу відповідно до винаходу полягає в тому, що селективність, яка призводить до етиленгліколю становить щонайменше 80 % (молі етиленгліколю, на моль утвореного С₂-оксигенату (глікоальальдегід, гліоксаль), перетворені), переважно щонайменше 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97 %, і селективність, що призводить до пропіленгліколю становить щонайменше 60 % (молі пропіленгліколю, на моль утвореного С₃-оксигенату (пірувальдегід, ацетол), перетворені), переважно найменше 85, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 або 97 %.

Крім того, композиція продукту гідрогенізації, одержана за допомогою способу відповідно до представленого винаходу, може містити розчинник, доданий у процесі термолітичної

фрагментації.

Композиція продукту гідрогенізації з d) може бути піддана стадії очистки, такої як перегонка, фільтрація, адсорбція та/або іонний обмін.

Спосіб одержання C₁-C₃ гідрокси сполук з цукрових композицій

Відповідно до представленого винаходу передбаченим є спосіб одержання C₁-C₃гідроксисполуки із цукрової композиції, яка включає стадії:

i. Забезпечення вихідного розчину цукрової композиції;

ii. Піддання вихідного матеріалу а) термолітичній фрагментації для одержання композиції продукту фрагментування, що включає C₁-C₃ оксигенатну сполуку; та

iii. Необов'язково кондиціонування композиції продукту фрагментації; та потім

iv. Піддання композиції продукту фрагментації зі стадії (ii) або (iii) в процесі гідрогенізації відповідно до представленого винаходу, де композиція продукту фрагментації представляє собою вихідну оксигенатну композицію зі стадії а) процесу гідрогенізації, відповідно до представленого винаходу.

Оскільки композиція продукту фрагментації вже знаходиться в газоподібній фазі, перевага проведення газофазної гідрогенізації продукту, отриманого з термолітичної фрагментації цукрової композиції, полягає в тому, що можна уникнути стадії випаровування вихідної оксигенатної композиції. Замість цього продукт газоподібної термолітичної фрагментації може бути направлений безпосередньо в блок гідрогенізації для гідрогенізації C₁-C₃ оксигенатних сполук в C₁-C₃гідроксисполуки.

"Безпосередньо" має на увазі передачу від блоку фрагментації до блоку гідрогенізації, який не переривається значними затримками або конденсацією. Переважно, вихідний отвір блоку фрагментації є безпосередньо, рідинно з'єднаний з вхідним отвором блоку гідрогенерації за допомогою устаткування трубопроводів, придатних для транспортування високотемпературних газів.

Необов'язкове кондиціонування зі стадії iii) може включати дистиляцію, фільтрацію, адсорбцію та/або іонний обмін, з метою видалення домішок перед гідрогенізацією.

Цукрова композиція розчину вихідного матеріалу для термолітичної фрагментації може бути вибрана з однієї або більше моносахаридів - фруктози, ксилози, глюкози, манози, галактози, арабінози; дисахаридів - сахарози, лактози, мальтози або сиропів, таких як кукурудзяний сироп, сироп з цукрової тростини або сироватки. Вихідний розчин зі стадії i) загалом представляє собою розчин цукру в розчиннику, який містить від 20 до 95, наприклад, від 50 до 90 мас. % цукру. Розчинник може містити одну або більше сполук, вибраних із групи, яка включає воду, метанол, етанол, етиленгліколь та пропіленгліколь. На стадії фрагментації є перевагою використання розчинників, які містять спирти, оскільки у них енергія випаровування нижча за воду.

C₁-C₃ гідрокси продукти, такі як етиленгліколь та пропіленгліколь, отримані з біоматеріалів, таких як цукри, матимуть значно вищий вміст ¹⁴C вуглецю, ніж ті ж продукти, отримані з нафтохімічних джерел.

Відповідно, передбаченим є продукт відповідно до представленого винаходу, який може бути одержаним за способом отримання C₁-C₃гідроксисполуки 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-C₃ гідрокси сполука, отримана відповідно до винаходу, така як етиленгліколь або пропіленгліколь, може використовуватись для отримання полімера, такого як поліетилентерефталат, поліскладноефірні смоли, волокна або плівки. Полімер буде мати вміст ¹⁴C, який відображає фракцію мономерів, яка була отриманою з біоматеріалів.

C₁-C₃ гідрокси 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 безперервно діючого процесу, описаного в даному документі, причому така система містить блок гідрогенізації, такий як багатотрубний реактор, який має вхідний та вихідний отвори та каталізатор, відповідно до представленого винаходу, та блок термолітичної фрагментації,

який має вхідний та вихідний отвори, причому вихідний отвір із зазначеного блоку термолітичної фрагментації є рідинно з'єднаним з вхідним отвором вказаного блоку гідрогенізації. У варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу вихідний отвір зазначеного блоку термолітичної фрагментації є безпосередньо, рідинно з'єднаним з вхідним отвором вказаного блоку гідрогенізації. Блок фрагментації містить фрагментаційний реактор, який включає в себе відповідні вхідний отвір для сировини та частинок теплоносія та вихідний отвір для композиції продукту фрагментації (потіку) та витрачених частинок теплоносія. Блок гідрогенерації включає хімічний реактор, який містить відповідні вхідний отвір для оксигенатної композиції та водню та вихідні отвори для композиції продукту гідрогенізації (потік) та надлишку водню.

В одному варіанті здійснення відповідно до представленого винаходу вихідний отвір блоку фрагментації є безпосередньо, рідинно з'єднаним з вхідним отвором водню за допомогою пристрою, що підходить для транспортування високотемпературних газів. "Безпосередньо" призначений для позначення передачі з блоку фрагментації на блок гідрогенізації, яка не є переривається через значні затримки, конденсації/випаровування чи очищення. Перевагою безпосередньої передачі продукту фрагментації до блоку гідрогенізації є те, що тепло, що залишається в продукті фрагментації, може зберігатися, і оскільки гідрогенізація є гідрогенізацією газової фази, стадія випаровування вихідної сполуки може бути виключена, оскільки вона вже є в газовій фазі.

В іншому варіанті здійснення, відповідно до представленого винаходу, система додатково має рециркуляцію водню з вихідного отвору гідрогенізації до вхідного отвору блоку гідрогенізації або вхідного отвору водню. Відповідно, надлишок водню може бути повернутий на блок гідрогенерації, таким чином підвищуючи економічну ефективність. Рециркуляція може бути з'єднана з входом водню або може бути направлена безпосередньо в хімічний реактор.

Короткий опис креслень

Фігура 1: Селективність відносно етиленгліколю та продуктивність, отримана при гідрогенізації вихідної C₁-C₃ оксигенатної композиції над каталізатором Cu/C при 220 °C.

Фігура 2: Селективність відносно етиленгліколю та продуктивність, отримана при гідрогенізації вихідної C₁-C₃ оксигенатної композиції над комерційним каталізатором Cu/ZnO/Al₂O₃ при 220 °C.

Визначення

Термін "вихідна оксигенатна композиція" є призначеним, щоб стосуватися оксигената, що включає рідину, яка проходить через вхідний отвір реактора, використовуваного для проведення гідрогенізації. Коли оксигенатна композиція є отриманою з термолітичної фрагментації цукрової композиції, вона може на додаток до C₁-C₃ оксигенатних сполук, містити інші сполуки, наприклад органічні кислоти, такі як оцтова кислота, мурашина кислота, гліколева кислота та/або молочна кислота; фурані, такі як фурфурол та/або 5-гідроксиметилфурфурол; та розчинники, такі як вода.

В представленому контексті термін "C₁-C₃ оксигенатна сполука" є призначеним, щоб стосуватися органічної сполуки, яка містить від 1 до 3 атомів вуглецю, та принаймні один карбонільну зв'язок (кетон або альдегід).

Термін "вихідна оксигенатна композиція, яка містить C₁-C₃ оксигенатну сполуку", є призначеним, щоб стосуватися вихідної оксигенатної композиції, яка містить одну або більше C₁-C₃ оксигенатних сполук. Вона також може містити незначні кількості інших органічних сполук.

В представленому контексті "гідрогенізація в газовій фазі" є призначеним, щоб стосуватися гідрогенізації, в якій субстрат (тут C₁-C₃ оксигенатна сполука) по суті є в газоподібній формі в реакційній зоні реактора. Наприклад, щонайменше 80 мас. %, наприклад, принаймні 90, 92, 94 або 96 мас. %, знаходиться у газоподібній формі. Відповідно це означає, що в газоподібній формі знаходиться 80-100 мас. % наприклад, 90-100, 92-100, 94-100 або 96-100 мас. %

Термін "композиція продукту гідрогенізації" є призначеним, щоб стосуватися гідрокси сполуки, яка включає рідину, яка утворилася в результаті реакції гідрогенізації. Коли композиція продукту гідрогенізації одержується з гідрогенізації продукту фрагментації термолітичної фрагментації цукрової композиції, вона може, крім C₁-C₃ гідрокси сполук, містити інші сполуки, наприклад, органічні кислоти, такі як оцтова кислота, мурашина кислота, гліколева кислота та/або молочна кислота; фурані, такі як фурфурол та/або 5-гідроксиметилфурфурол; та розчинники, такі як вода.

В представленому контексті термін "C₁-C₃ гідрокси сполука" є призначеним, щоб стосуватися органічної сполуки, яка містить від 1 до 3 атомів вуглецю та принаймні одну гідрокси групу (алкоголь), та яку можуть одержувати гідрогенізацією C₁-C₃ оксигенатної сполуки.

Термін "композиція продукту гідрогенізації, яка містить C₁-C₃ гідрокси сполуку" є призначеним, щоб стосуватися композиції продукту гідрогенізації, який містить одну або

декілька C₁-C₃ гідрокси сполук.

Термін "каталітичний матеріал" означає будь-який матеріал, який є каталітично активним. Це також означає термін "каталізатор". Всі ці терміни можуть бути використані взаємозамінно між собою.

5 Терміни "Cu на вуглецю" та "Cu/C" є призначеним, щоб стосуватися каталітично активного матеріалу, який містить вуглець (наприклад, нанотрубки з активованим вугіллям/вуглець/графен/фулерени) з частинками міді, нанесеними на носій. Фахівець в даній галузі знає, що це, головним чином, є поверхня частинок Cu, які забезпечують каталітичну активність. Відповідно, бажаною є велика площа поверхні частинок Cu.

10 Термін "виділення" є призначеним, щоб стосуватися або збору композиції продукту гідрогенізації або направлення композиції продукту гідрогенізації до наступної стадії, такої як блок очищення.

Термін "вихід" в представленому контексті означає молярну фракцію C₁-C₃ оксигенатної сполуки, яка перетворюється у відповідну C₁-C₃ гідрокси сполуку (тобто C₁ в C₁; C₂ в C₂; та C₃ в C₃)

15 Термін "перетворення" в представленому контексті є призначеним, щоб стосуватися молярної фракції C₁-C₃ оксигенатної сполуки, яка взаємодіє під час процесу гідрогенізації, з утворенням бажаної C₁-C₃гідроксисполуки або інших продуктів.

Термін "селективність" є призначеним, щоб стосуватися молярної фракції бажаного продукту, утвореного на перетворений субстрат. В представленому контексті субстратом для C₁ гідрокси сполуки вважаються тільки C₁ оксигенатні сполуки, присутні у вихідній оксигенатній композиції; для C₂ гідрокси сполуки субстратом вважаються тільки C₂ оксигенатні сполуки, присутні у вихідній оксигенатній композиції; та для C₃ гідрокси сполуки субстратом вважаються тільки C₃ оксигенатні сполуки, присутні у вихідній оксигенатній композиції. Селективність може бути розрахована як вихід, поділений на перетворення.

Термін "продуктивність" є призначеним, щоб стосуватися кількості за масою продукту, утвореного над каталізатором, на масу каталізатора на годину. Отже, якщо етиленгліколь (EG) є бажаним продуктом, продуктивність розглядається як кількість за масою EG, виготовленого над каталізатором на масу каталізатора на годину. Якщо пропіленгліколь (PG) є бажаним продуктом, продуктивність розглядається як сума за масою PG, що виробляється по каталітиці на вагу каталізатора на годину. Якщо як EG, так і PG є бажаними продуктами, продуктивність розглядається як кількість за масою EG та PG, яка виробляється каталізатором, на масу каталізатора за годину.

Термін "початковий парціальний тиск водню" та термін "початкова молярна фракція оксигенату" є призначеним, щоб стосуватися парціального тиску або молярної фракції в той момент, коли він спочатку зустрічається з каталітичним матеріалом.

Термін "безперервні умови" є призначеним, щоб стосуватися дійсно безперервних умов (таких як реактор з псевдозрідженим шаром або реактор з упакованим шаром, необов'язково з рециклом композиції продукту гідрогенізації до вхідного потоку або до входу реактора), але це також означає, що вони стосуються напівперервних умов, таких як багаторазове подавання невеликих порцій композиції для подачі вихідної оксигенатної речовини до рідини реактора та багаторазового збору невеликих порцій композиції гідрокси продукту з вихідного отвору реактора.

Приклад

45 Приклад 1: гідрогенізація в газовій фазі вихідної оксигенатної композиції у присутності Cu/C
Водна фрагментаційна суміш (композиція продукту фрагментації), яка містить 80 г/л глікольальдегіду, 7 г/л формальдегіду, 5 г/л пірувальдегіду, 1 г/л ацетолу та 1 г/л гліоксалу, як описано в US 7,094,932: Шар піску було флюїдизовано азотом і нагріто до 520 °C. 10 мас. % розчину глюкози у воді вприскували в шар через форсунку. Після проходження через шар, продукт охолоджувався у конденсорі і рідкий продукт збирали. Суміш переганяли для видалення висококиплячих домішок і піддавали гідрогенізації способом, описаним нижче, без будь-якої попередньої обробки.

Гідрогенізацію виконували наступним чином: 25 г каталізатора завантажували в реактор з фіксованим шаром (В.Д. 22 мм) і відновлювали in situ при 220 °C протягом 6 годин у потоці 5 % -ного водню в азоті. Після відновлення температура зберігалася на тому ж рівні. Потік замінювали на 100 % водень та збільшували до 6,5 нл/хв. Субстрат (композиція продукту фрагментації/вихідна оксигенатна композиція) вводили у реактор з швидкістю 0,25 г/хв зверху через два рідинні сопла, використовуючи водневий потік для розпилення рідини. Тиск на вході реактора в цих умовах становив 1,05 бар, що дає парціальний тиск водню на вході реактора 1,0 бар. Після проходження через шар каталізатора, продукт охолоджувався у конденсорі та

рідкий продукт збирали (композиція продукту гідрогенізації). На Фігурі 1 показана селективність етиленгліколю для газофазної гідрогенізації фрагментаційної суміші над каталізатором Cu/C. Як видно, селективність становить 90-100 % відносно етиленгліколю.

Приклад 2: газофазна гідрогенізація вихідної оксигенатної композиції в присутності Cu/ZnO/Al₂O₃

Комерційний каталізатор для гідрогенізації в газовій фазі Cu/ZnO/Al₂O₃ був використаний для гідрогенізації оксигенатів (альдегідів) фрагментаційної суміші згідно тієї ж процедури, що описана вище. Вихід не настільки хороший. На Фігурі 2 показано селективність відносно етиленгліколю для газофазної гідрогенізації фрагментаційної суміші над комерційним каталізатором Cu/ZnO/Al₂O₃. Як можна бачити, селективність становить лише 75-80 % відносно етиленгліколю.

Гідрогенізація вихідної C₁-C₃ оксигенатної композиції над каталізаторами на основі міді, на носії з активного вугілля, дає значно поліпшений вихід. Фактично, майже кількісні виходи етиленгліколю можна отримати, як показано тут. Продуктивність по етиленгліколю (EG) каталізатора на основі активного вуглецю становить приблизно на 30 % вище звичайного каталізатора; дуже неочікуване відкриття, враховуючи, що навантаження міді в 10 разів вище у звичайного каталізатора. Таким чином, активність, порівняно з металевою основою, в 13 разів вище для каталізатора на основі активного вуглецю. Оскільки ціна металу складає значну частину загальної вартості каталізатора, таке різке скорочення необхідної кількості металу перетворюється у значно дешевший каталізатор.

Приклад 3: Пряма гідрогенізація в газовій фазі газоподібної композиції продукту фрагментації

Під час процесу фрагментації утворюється висококиплячий, чорний і високов'язкий побічний продукт, який необхідно видалити з композиції продукту фрагментації. Побічний продукт являє собою складну суміш різних оксигенатів та сахаридів, яка частково олігомеризується, утворюючи смолоподібну речовину. Цей смолоподібний продукт вважається небажаним побічним продуктом, і об'єктом представленого винаходу є мінімізація його формування.

Смолоподібну речовину можна видалити вакуумною перегонкою. Нагрівання вихідної композиції оксигенату або комбінації продуктів гідрогенізації до 150 °C при 20 мбар в ротаційному випарювачі дозволяє збирати бажані C₁-C₃ оксигенатні сполуки або C₁-C₃гидроксисполуки у вигляді дистиляту, тоді як смолоподібна речовина збирається як залишок.

Видалення смолоподібної речовини шляхом вакуумної перегонки з композиції продукту фрагментації/вихідної оксигенатної композиції здійснюють способом, подібним до першого етапу прикладу 1, дає приблизно 5 мас. % загального вмісту сухої речовини композиції, що містить оксигенат, як смолоподібної речовини.

Вихідна C₁-C₃ оксигенатна композиція, одержана способом, подібним до першого етапу прикладу 1, може бути гідрогенізована у рідкій фазі на каталізаторі Ru/C, як описано в WO 2016/001169 A1. Смолоподібну речовину потім можна видалити вакуумною перегонкою композиції продукту гідрогенізації, що дає приблизно 19 мас. % від вмісту сухої композиції продукту гідрогенізації як смолоподібної речовини.

Вихідна оксигенатна композиція, виготовлена за способом, подібним до першого етапу в прикладі 1, може альтернативно бути гідрогенізована у газовій фазі за процедурою, описаною у частині 2 прикладу 1, без проміжної стадії конденсації та подальшого випаровування вихідної оксигенатної композиції. Це може бути виконане шляхом направлення газового потоку, що містить C₁-C₃ оксигенатну сполуку, який залишає реактор фрагментації, безпосередньо в реактор гідрогенізації. Композиція продукту гідрогенізації збирається конденсацією продуктів, що залишають реактор гідрогенізації. Смолоподібну речовину потім можна видалити вакуумною перегонкою композиції продукту гідрогенізації, що дає приблизно 3 мас. % від загального вмісту сухої речовини в композиції продукту гідрогенізації як смолоподібної речовини.

Як можна побачити, гідрогенізація безпосередньо після реакції фрагментації, без проміжної стадії конденсації та необов'язкове випаровування вихідної оксигенатної композиції перед проведенням газофазної гідрогенізації, призводить до суттєвого зменшення кількості утвореної смолоподібної речовини.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

1. Спосіб одержання C₁-C₃гидроксисполуки, який включає стадії:

- забезпечення вихідної оксигенатної композиції, яка містить C₁-C₃оксигенатну сполуку, та
- забезпечення каталітичного матеріалу гідрогенізації, який містить Cu на вуглеці, потім

с) взаємодії композиції зі стадії а) із воднем у присутності каталізатора зі стадії b) та в умовах, які забезпечують гідрогенізацію в газовій фазі оксигенатної сполуки з одержанням композиції продукту гідрогенізації, що містить С₁-С₃гідроксисполуку, та потім
d) виділення композиції продукту гідрогенізації.

5 2. Спосіб за п. 1, в якому процес проводять в безперервних умовах.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, в якому вихідну оксигенатну композицію зі стадії а) вводять у газову фазу шляхом розпилення вихідної оксигенатної композиції з використанням форсунки для розпилення.

10 4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вихідна оксигенатна композиція зі стадії а) включає одну або більше С₁-С₃оксигенатних сполук, вибраних із групи, що складається з глікольальдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вихідна оксигенатна композиція містить принаймні дві С₁-С₃оксигенатні сполуки, вибрані з групи, що складається з глікольальдегіду, гліоксалу, пірувальдегіду, ацетолу та формальдегіду.

15 6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де С₁-С₃гідроксисполука являє собою С₂-С₃гідроксисполуку.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вихідну оксигенатну композицію зі стадії а) вводять у газову фазу до стадії с).

20 8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де каталітичний матеріал гідрогенізації зі стадії b) має навантаження Си на вуглєці у діапазоні від 0,1 до 70 мас. %, наприклад від 1 до 20 або від 2 до 15, або від 4 до 10.

9. Спосіб за будь-яким одним з попередніх пунктів, де стадію с) проводять під початковим парціальним тиском водню щонайменше 0,5 бар, наприклад принаймні 0,6 або 0,7 або 0,8, або 0,9, або 1,0 бар, або в діапазоні від 0,5 до 10 бар або від 0,7 до 5 бар.

25 10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де вихідна молярна фракція оксигенату на стадії с) становить від 0,001 до 0,5, наприклад від 0,01 до 0,5, від 0,05 до 0,3 або від 0,1 до 0,2.

11. Спосіб за будь-яким одним з попередніх пунктів, де стадію с) проводять під загальним тиском від 0,8 до 500 бар, наприклад від 0,9 до 100 або від 0,9 до 10 бар.

30 12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де стадію с) проводять при температурі в діапазоні від 100 до 400 °С, наприклад від 150 до 300 °С, від 200 до 250 °С.

13. Спосіб за будь-яким одним з попередніх пунктів, в якому стадію с) введення в реакцію вихідної оксигенатної композиції з воднем у присутності каталітичного матеріалу гідрогенізації проводять у хімічному реакторі.

35 14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому вихідну оксигенатну композицію подають у хімічний реактор у співвідношенні масової швидкості потоку вихідної оксигенатної композиції зі стадії а) до маси каталітичного матеріалу зі стадії b) в діапазоні від 0,001 до 1000 г С₁-С₃оксигенатних сполук на г каталізатора на годину, наприклад від 0,01 до 500 г або від 0,1 до 400 г С₁-С₃оксигенатних сполук на г каталізатора на годину.

40 15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де композиція продукту гідрогенізації зі стадії d) являє собою одну або більше сполук, вибраних з метанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.

16. Спосіб за будь-яким із попередніх пунктів, в якому композицію продукту гідрогенізації зі стадії d) піддають стадії очистки, такої як перегонка, фільтрація, адсорбція та/або іонний обмін.

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де непрореагований водень, який вилучають після стадії d), рециклізується на стадію с).

45 18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому процес проводять у реакторі Берті, реакторі з ущільненим шаром, реакторі з нерухомим шаром, багатотрубному реакторі або реакторі з псевдозрідженим шаром.

19. Спосіб одержання С₁-С₃гідроксисполуки, який включає стадії:

i) забезпечення вихідного розчину цукрової композиції;

50 ii) піддавання дії вихідної сировини з i) термолітичній фрагментації для одержання композиції продукту фрагментації, який включає С₁-С₃оксигенатну сполуку; та

iii) необов'язково, кондиціонування композиції продукту фрагментації; та потім

iv) піддавання композиції продукту фрагментації зі стадії ii) або iii) дії способу за будь-яким з пп. 1-18, де композиція продукту фрагментації являє собою вихідну оксигенатну композицію зі стадії а).

55 20. Спосіб за п. 19, в якому цукрову композицію вибирають з одного або декількох моносахаридів - фруктози, ксилози, глюкози, манози, галактози, арабінози; дисахаридів - сахарози, лактози, мальтози.

60 21. Спосіб за п. 19 або 20, в якому вихідний розчин зі стадії i) являє собою розчин цукру в розчиннику, який містить від 20 до 95 мас. %, наприклад від 50 до 90 мас. % цукру.

22. Спосіб за будь-яким з пп. 19-21, де розчинник містить одну або більше сполук, вибраних із групи, яка складається з води, метанолу, етанолу, етиленгліколю та пропіленгліколю.

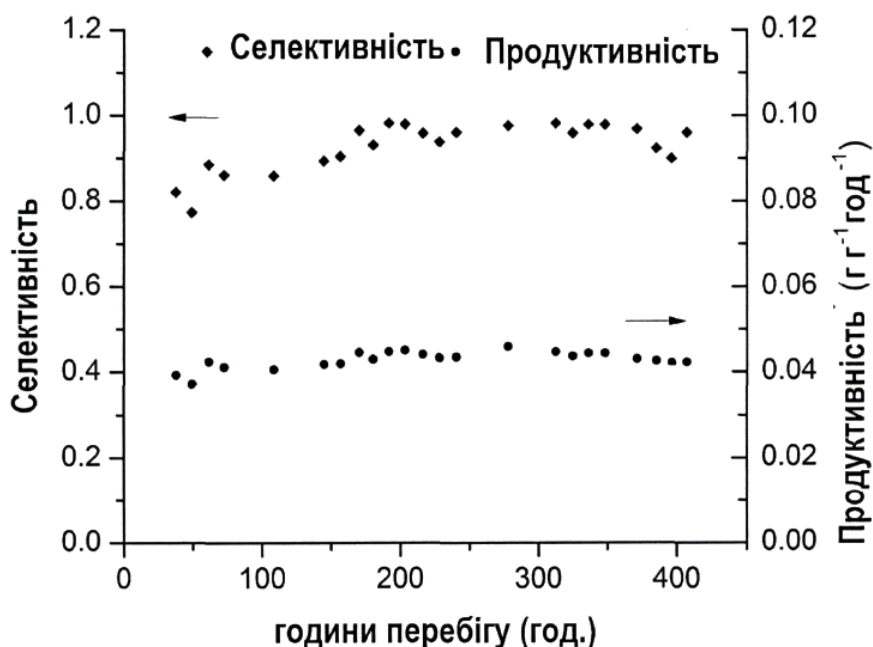
23. Система для безперервного виконання способу за будь-яким з пп. 1-22, яка включає блок гідрогенізації, такий як багатотрубний реактор, що має вхідний та вихідний отвори та каталізатор, як визначено у будь-якому з наведених вище пунктах, та блок термолітичної фрагментації, який має вхідний та вихідний отвори, причому вихідний отвір із зазначеного блока термолітичної фрагментації є з'єднаним текучим середовищем з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації.

24. Система за п. 23, в якій вихідний отвір зазначеного блока термолітичної фрагментації є безпосередньо з'єднаним текучим середовищем з вхідним отвором зазначеного блока гідрогенізації.

25. Система за п. 23 або 24, в якій блок гідрогенізації додатково містить вхідний отвір для водню.

26. Система за будь-яким з пп. 23-25, яка додатково включає рециклізацію водню з вихідного отвору блока гідрогенізації до вхідного отвору або входу водню блока гідрогенізації.

20



Фіг. 1

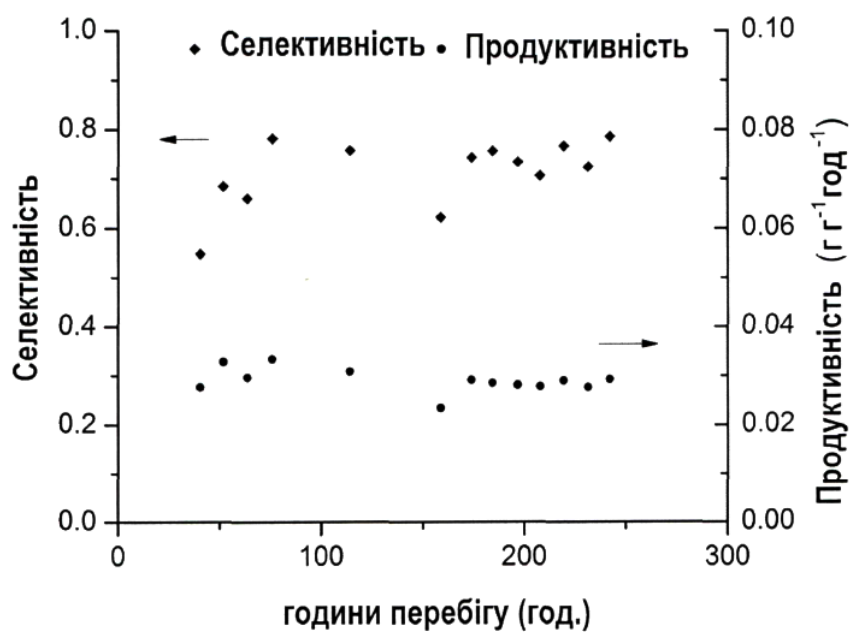


Fig. 2