



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795079 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201580035793.3

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2015.06.29

代理人 吴小瑛

(30)优先权数据

14174976.2 2014.06.30 EP

14174972.1 2014.06.30 EP

(51)Int.Cl.

C07C 45/60(2006.01)

C07C 47/19(2006.01)

C07C 47/04(2006.01)

C07C 29/141(2006.01)

C07C 47/127(2006.01)

C07C 49/185(2006.01)

C07C 29/145(2006.01)

C07C 31/20(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/064741 2015.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/001169 EN 2016.01.07

(71)申请人 托普索公司

地址 丹麦灵比市

(72)发明人 M·S·霍尔姆 E·塔亚尔宁

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

从糖制备乙二醇的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制备乙二醇的方法,该方法包括以下步骤:使单糖热解,并且在催化剂和溶剂的存在下使产物组合物氢化,其中氢化反应的压力为40巴或更大。

1. 一种用于制备乙二醇的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 使糖热解以获得热解产物组合物;和
 - b. 在催化剂和溶剂的存在下使步骤a的热解产物组合物氢化,其中步骤b的反应压力为40巴或更大。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中将步骤b的产物进行纯化。
3. 根据权利要求1和2所述的方法,其中步骤a的糖包括选自由如下组成的组中的一种或多种糖:葡萄糖、蔗糖、果糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖和半乳糖。
4. 根据权利要求1至3所述的方法,其中步骤b的溶剂选自由如下组成的组:水、醇以及水和醇。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述醇选自由如下组成的组中的一种或多种:甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇。
6. 根据权利要求1至5所述的方法,其中所述热解产物组合物包含甲醛。
7. 根据权利要求1至6所述的方法,其中所述热解产物组合物包含选自由如下组成的组中的一种或多种C₂₋₃含氧化合物:乙醇醛、乙二醛、丙酮醛和丙酮醇。
8. 根据权利要求1至7所述的方法,其中步骤b的催化剂包括选自由如下组成的组中的金属组分:钌、钌合金、钨、铂和镍。
9. 根据权利要求1至8所述的方法,其中步骤b的催化剂金属组分以1:1至1:15的甲醛:催化剂金属组分的比率存在。
10. 根据权利要求1至9所述的方法,其中步骤b在30巴至120巴的压力下进行。
11. 根据权利要求1至10所述的方法,其中步骤b在40℃至160℃的温度下进行。
12. 根据权利要求1至11所述的方法,其中步骤b的C₂含氧化合物至乙二醇的转化率为至少70%。
13. 根据权利要求1至12所述的方法,其中步骤b的C₂含氧化合物至乙二醇的选择性为至少75%。
14. 根据权利要求1至13所述的方法,其中步骤a的热解产物组合物包含1:2至1:20的甲醛:乙醇醛比率的甲醛。
15. 根据权利要求1至14所述的方法,其中步骤b的产物包含等于或小于0.01:1的1,2-BDO:乙二醇的重量比率。
16. 根据权利要求1至15所制备的乙二醇用于制备聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯树脂、纤维或膜的用途。
17. 根据权利要求1至15所制备的乙二醇作为除冰剂、冷却剂、防冻剂或溶剂的用途。

从糖制备乙二醇的方法

[0001] 背景

[0002] 乙二醇可以通过包括从单糖例如糖经由发酵和氢解工艺或通过加氢甲酰化的各种途径来制备。

[0003] 发酵途径是五步骤工艺,其中将葡萄糖发酵成乙醇和二氧化碳,然后将乙醇转化为乙烯、乙烯转化为环氧乙烷并且环氧乙烷转化为乙二醇。该方法的一个缺点是,每摩尔发酵的葡萄糖,产生2摩尔二氧化碳的同时产生2摩尔乙醇;这具有如下影响:存在于葡萄糖中的碳理论上最多67%可转化为乙醇。

[0004] 氢解途径是两步骤工艺,其中葡萄糖被还原成山梨醇,然后山梨醇被氢解成乙二醇,如US 6,297,409 B1和US 2008/0228014 A1所示。与乙二醇相比,通过氢解方法形成显著量的丙二醇。另外,所使用的催化剂的量是显著的,并且一旦消耗就变得难以再活化。此外,形成的副产物,特别是丁二醇,难以与期望的产物分离。特别地,工业上有利的用于分离(纯化)目的的蒸馏方法是非常难以应用的,因为副产物具有与最终产物非常相似的沸点,并且所期望的产物可进一步反应,如US 2014/0039224A1和US 5,393,542 B1所示。

[0005] 加氢甲酰化途径是两步骤途径,其中由甲醛、一氧化碳和氢气制备乙醇醛,然后将乙醇醛氢化成乙二醇,如US 4,496,781 B1中所示。貌似存在几个提取步骤,以从乙醇醛分离甲醛并继续氢化反应。

[0006] 因此,期望提供一种可替代的、改进的、高产率和工业上可行的用于从糖制备乙二醇的方法。其他优点是使用大于67%存在于最终产物中的糖碳原子或具有商业价值的副产物。

[0007] 可以设想乙二醇可以通过包括两个步骤的方法制备:例如从糖制备乙醇醛及使其随后氢化成二醇。所提出的方法的两个步骤似乎可独立地成功,如以下段落所示。

[0008] 已知可以将糖热解以获得包含含氧化合物例如乙醇醛的热解产物组合物,US 7,094,932 B2;热解产物组合物通常包含C₁-C₃含氧化合物,包括甲醛、乙醇醛、乙二醛、丙酮醛和丙酮醇。该反应的主要产物是乙醇醛(US 7,094,932 B2)。水是反应的溶剂。

[0009] 还已知纯的乙醇醛可以氢化成乙二醇。US 4,200,765 B1公开了在苛刻条件下:高压[3000psi(约345巴)],高温[150℃],用有机溶剂[N-甲基吡咯烷]和钯碳[Pd/C]催化剂使乙醇醛氢化较长的时间[5h]。US 4,321,414 B1和US 4,317,946 B1公开了用均相钌催化剂氢化乙醇醛,US 4,496,781 B1公开了在低压[500psi(约35巴)],高温[160℃],用在乙二醇中的钌碳催化剂[Ru/C]和痕量乙腈作为溶剂的连续流氢化。

[0010] 如上所述,两个步骤,葡萄糖的热解以获得尤其是乙醇醛,以及纯的乙醇醛的氢化似乎可以是独立的。然而,为了使热解产物组合物氢化,必须使用费力的分离方法以从热解产物组合物中除去甲醛,因为甲醛是氢化催化剂的已知毒物,US 5,210,337 B1。US 5,393,542 B1公开了示例性的纯化方法,其包括多个蒸馏步骤,随后进行溶剂诱导的沉淀以获得乙醇醛。因此,不可能直接氢化热解步骤的产物(热解产物组合物),因为甲醛以显著量存在于组合物中。

[0011] 除了除去甲醛的要求(这将增加所需的工艺步骤的数量),在工业上使用无毒的溶

剂(例如水)也是非常有利的。因此,能够在甲醛存在下使用无毒溶剂以及在先前(热解)反应的溶剂中进行氢化步骤将是显著的优点。

[0012] 关于乙醇醛的氢化,尽管提供了合适的反应条件以在有机溶剂中获得高产率,但是用水作为溶剂的反应似乎不太成功。US 5,393,542 B1公开了当经受90℃或更高的温度并且当水为溶剂时的乙醇醛(2-羟基乙醛)的热降解。

[0013] EP 0 002 908 B1公开了在110℃下在水溶液中使用各种催化剂的乙醇醛氢化反应的产率(转化率和选择性)变化:Raney镍[100%转化率,49.4%选择性];10%Pd/C[62%转化率,61%选择性]和10%Pt/C[100%转化率,73%选择性]。在液态水中使用的催化剂的另一个缺点是催化剂上的应变。特别地,在高温(>160℃)下,许多载体不稳定并且会溶解、降解或表面积降低,Energy&Fuels 2006,20,2337-2343。因此,需要特殊的催化剂,并且催化剂的长期性能常常是有问题的,因此,催化剂必须经常更换(约3-6个月)。因此,温和的反应条件是有利的,以确保催化剂的寿命,特别是在工业规模和工业条件下。

[0014] 此外,催化剂的选择可能影响乙醇醛在催化剂存在下的分解;US 5,210,337 B1公开了乙醇醛'解链'以形成甲醛并因此使氢化催化剂中毒的问题。还有可能的是,乙醇醛可以自缩合或与另一种C₁-C₃含氧化合物缩合,也如US 5,210,337 B1中所示。此外,催化剂的选择和二醇产物的稳定性可影响乙醇醛的还原度。催化剂可能会将乙醇醛还原为乙醇或乙烷,即使得乙醇醛过度还原。

[0015] 此外,已知温度的升高、底物浓度和所存在的催化剂的量和特性都影响乙醇醛的氢化反应的产率(转化率和选择性)。参见手册:Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis,Shigeo Nishimura,ISBN:978-0-471-39698-7,2001年4月。

[0016] 如上所示,从糖经由糖的热解和随后的氢化来制备乙二醇的工业规模方法从两个角度受到限制。第一个是要求从热解产物组合物中除去甲醛以便能够成功氢化。第二个是提供高产率的温和反应条件。此外,为了提供工业上和商业上可行的方法,期望提供高产率的两步法,其采用无毒溶剂并产生最少量的副产物,该副产物可通过使用工业上可行的技术来从乙二醇产物中分离。从乙二醇产物中分离副产物的能力使得乙二醇可用于诸如聚合物生产的方法中。聚合物生产需要底物是高纯度形式。

[0017] 现在已经发现,可从糖的热解获得的热解产物组合物可以以高产率、在温和条件下、具有最小量的副产物并且直接从包含甲醛的热解产物组合物进行氢化。

发明内容:

[0018] 已经发现,可使得由糖的热解获得的热解产物组合物经受氢化条件,在温和反应条件下获得高产率(高转化率和 high 选择性),并且具有最小量的副产物,而且不需要在氢化反应之前除去甲醛(即C₁-含氧化合物)。此外,已经公开了乙二醇在较高的压力和温度下是更稳定的,并且产生更少量的副产物1,2-丁二醇。

[0019] 本发明提供了一种用于制备包含乙二醇的组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0020] a.使糖热解以获得热解产物组合物;和

[0021] b.在催化剂、氢气和溶剂的存在下使步骤a的热解产物组合物氢化,以获得(氢化的)产物组合物;

[0022] c.任选地从步骤b中获得的(氢化的)产物组合物中分离(纯化)乙二醇。

[0023] 本发明的一个方面是步骤a中存在C₁-含氧化合物。步骤a可理解为：使糖热解以获得包含C₁-含氧化合物的热解产物组合物。或者，步骤a可理解为：使糖热解以获得包含甲醛的热解产物组合物。

[0024] 本发明的产物可以是步骤b的(氢化的)产物组合物，包括乙二醇。(氢化的)产物组合物是指步骤b的产物，包括乙二醇。步骤b的(氢化的)产物组合物可以进一步包括未反应的底物。或者，本发明的产物可以是已纯化的步骤b的产物，即步骤c的产物。

[0025] 糖是指选自由单糖和二糖组成的组中的一种或多种糖；优选地，糖是指选自由葡萄糖、蔗糖、果糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖和半乳糖组成的组中的一种或多种糖。优选地，糖是单糖并且是葡萄糖。糖可以是溶液的形式，其中糖溶液包含糖和溶剂。

[0026] 糖溶液的溶剂是选自由水或水和醇组成的组中的溶剂。醇是指选自由甲醇和乙醇组成的组中的一种或多种醇。例如，糖溶液可以作为糖水溶液，优选葡萄糖水溶液存在。

[0027] 步骤b的溶剂是选自由以下组成的组中的溶剂：水；醇或水和醇。醇是指选自由甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇组成的组中的一种或多种醇。

[0028] 步骤b的溶剂可以是水和醇的混合物。当溶剂是水和醇时，水和醇的比率为等于或大于95:5、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60和30:70。

[0029] 步骤a的热解产物组合物也可以称为粗热解产物组合物。该热解产物组合物包含含氧化合物如乙醇醛，并且可根据US 7,094,932 B2制备。热解产物组合物包含C₁-C₃含氧化合物。C₁-C₃含氧化合物是指包含一个、两个或三个碳原子的碳链长度的含氧化合物。例如，C₁含氧化合物包含一个碳原子的碳链长度，例如甲醛和甲酸；C₂含氧化合物包含两个碳原子的碳链长度，例如乙醇醛、乙二醛和乙酸；C₃含氧化合物包含三个碳原子的碳链长度，例如丙酮醛和丙酮醇。C₁-C₃含氧化合物组合物是指包含选自由甲醛、乙醇醛、乙二醛、丙酮醛和丙酮醇组成的组中的一种或多种化合物的组合物。优选地，热解产物组合物包含C₂含氧化合物。通常，包含C₁-C₃含氧化合物的组合物的C₂含氧化合物组分为例如10wt%或更多，30wt%或更多。当步骤a的热解产物组合物包含甲醛和乙醇醛时，存在于步骤a的热解产物组合物中的甲醛与乙醇醛的wt/wt比率可以为约1:2至约1:20；1:2至1:20；1:7至1:14；1:8至1:12；1:9至1:10。1:2至1:20的范围可以包括1:2至1.69；1:2至约1:7；1:2至1:7的范围。1:2至1:20的范围可包括1:14至1:20；约1:14至1:20；1:14.1至1:20的范围。存在于步骤a的热解产物组合物中的甲醛与乙醇醛的wt/wt比率可以为1:2至1:20，例如对于可从木糖和果糖糖底物获得的热解产物组合物。

[0030] 步骤b的氢化在包含催化剂金属组分如钌、钌合金、钨、铂或镍的催化剂的存在下进行。催化剂金属组分由载体如碳负载。已知的催化剂包括碳载体上的钌。例如，步骤b的氢化可以在催化剂例如碳载体上的钌催化剂的存在下进行。例如，步骤b的氢化可以在催化剂例如碳载体上的5%或10%钌催化剂的存在下进行。包含0.5-2%的钌的钌合金催化剂的实例公开于WO 2014/066052A1中。

[0031] 步骤b的催化剂可以以下列甲醛：催化剂金属组分的wt/wt比率存在于反应溶液中：1:1至15:1；1:1至11:1；1:1至10:1；1:1至7:1；1:1至5:1；3.0:1至15:1；3.1:1至15:1；3.2:1至15:1。

[0032] 步骤b的氢化可以在以下压力下进行：约30巴至90巴；30巴至120巴；40巴至120巴；40巴至140巴；约90巴至150巴；优选50巴至150巴。压力指氢气分压。

[0033] 步骤b的氢化可以在以下温度下进行:40至160℃;50至140℃;60至130℃;优选80至120℃。

[0034] 来自步骤a的热解产物的C₂-含氧化合物的乙二醇产率(转化率和选择性)大于40%,大于50%,大于70%。

[0035] 步骤a的热解产物组合物的C₂-含氧化合物至乙二醇的转化率(步骤b)可以为70%或更高,80%或更高。

[0036] 转化是指热解产物组合物的C₂-含氧化合物转变为另一种或多种化合物。

[0037] 步骤a的热解产物组合物的C₂-含氧化合物至乙二醇的选择性可以为75%或更高,85%或更高,优选95%或更高。

[0038] 选择性是指热解产物组合物的C₂-含氧化合物转化为乙二醇而不是其它化合物如乙醇或乙烷。

[0039] 步骤b的产物包含的1,2-丁二醇(1,2-BDO):乙二醇的wt/wt比率可以为等于或小于0.01:1、0.005:1、0.004:1、0.003:1。

[0040] 本发明的方法是两个步骤。“两步骤”方法是指通过两种化学转变使糖转化为乙二醇:糖的热解和可从葡萄糖的热解获得的乙醇醛的氢化。本发明的另一个实施方案是两步骤方法,其中步骤a的热解产物组合物在步骤b中被直接氢化。例如,步骤a的包含C₁-C₃含氧化合物的热解产物组合物用作氢化步骤(步骤b)的起始组合物。例如,步骤a的产物是氢化的。

[0041] 纯化意指分离步骤b的(氢化的)产物组合物的特定化学产物,例如分离乙二醇、丙二醇和其他组分。示例性的分离方法公开在US 8,177,980 B2和US 2014/0039224 A1中。这种分离(纯化)方法可以是色谱法和蒸馏。

[0042] 根据本发明制备的乙二醇可以用作化学品。例如,乙二醇可以用作制备包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酯树脂、纤维和膜的聚合物的单体。乙二醇也可以,特别是在制冷装置中,用作除冰剂、冷却剂、防冻剂或溶剂。如<http://www.dow.com/ethyleneglycol/prod/meg.htm>中所述。

实施例:

[0043] 实施例1:

[0044] 如US 7,094,932 B2中所述,通过热解10wt%的葡萄糖(D-葡萄糖一水合物;Sigma Aldrich)水溶液获得包含C₁-C₃含氧化合物的热解产物组合物。热解产物组合物的组成在表1中给出。

[0045] 表1:实施例1的热解产物组合物的组成。

[0046]

乙醇醛	乙二醛	丙酮醛	甲醛	丙酮醇
63.4g/l	4.7g/l	8.6g/l	7.7g/l	2.3g/l

[0047] 实施例2-4:

[0048] 将实施例1的热解产物组合物(表1中所示)(15.5g)与5% Ru碳催化剂(Sigma Aldrich, 0.20g)一起加载到高压釜中。将高压釜用氢气吹扫3次,随后用氢气加压至表2中给出的相应压力。将混合物在15分钟内从室温加热至80℃并搅拌6小时。然后将高压釜冷却

至室温,观察氢气压力的降低。

[0049] 通过过滤从催化剂中分离氢化产物混合物,并通过HPLC和GC进行分析。

[0050] 乙二醇的最大理论产率是基于乙二醛和乙醇醛两者至乙二醇的氢化。

[0051] 表2

[0052]

	H ₂ 压力 (巴)	温度 (°C)	时间 (h)	催化剂 负载	乙二醇 产率 (%)	甲醛/催 化剂 比率 (wt/wt)	1,2-BDO/ 乙二醇
实施例 2	15	80	6	0.2 g	12.3 %	0.6	-
实施例 3	30	80	6	0.2 g	18.9 %	0.6	-
实施例 4	90	80	6	0.2 g	88.8 %	0.6	0.0021

[0053] 实施例2-4表明,随着反应压力的增加,乙二醇的产率显著增加。此外,实施例4表明,与通过如US 20080228014 A1所述的氢解途径制备的乙二醇[1,2-BDO:乙二醇比率为0.08]相比,通过本发明的方法制备的1,2-BDO具有较低产率。

[0054] 实施例5-8:

[0055] 使用乙二醇或丙二醇作为底物[实施例1的热解产物组合物]重复实施例2-4中所述的方法,其中压力为30或90巴,温度为120°C或140°C,反应时间为3小时。结果提供在表3中。

[0056] 表3

[0057]

		H ₂ 压力(巴)	温度°C	时间(h)	二元醇的回收率
实施例5	乙二醇	30	140	3	59.4%
实施例6	乙二醇	90	140	3	87.7%
实施例7	丙二醇	30	120	3	87.8%
实施例8	丙二醇	90	120	3	96.0%

[0058] 表3显示在加氢反应条件下,随着压力增大,乙二醇和丙二醇的稳定性增加。

[0059] 实施例9:

[0060] 将二醇醛二聚体(1.0g)溶解于软化水(14.5g)中。将该溶液与5% Ru碳催化剂(Sigma Aldrich, 0.20g)一起加载到高压釜中。将高压釜用氢气吹扫3次,随后用氢气加压至表2中给出的相应压力。在15分钟的过程中将混合物从室温加热至80°C,并搅拌3小时。然后将高压釜冷却至室温,观察氢气压力的降低。

[0061] 通过过滤从催化剂中分离产物混合物,并通过HPLC和GC进行分析。

[0062] 实施例10:

[0063] 在90巴的压力下重复实施例9的方法。

[0064] 实施例11:

[0065] 在100°C的温度下重复实施例9的方法。

[0066] 实施例9至11的结果提供在表4中。提供了相对于乙二醇所存在的1,2-丁二醇(1,2-BDO)的量。可以看出,反应压力的增加导致所形成的1,2-丁二醇(1,2-BDO)的减少,这导致在更温和的条件下提高乙二醇产物的纯度。

[0067] 表4

[0068]

	H ₂ 压力 (巴)	温度 (°C)	时间 (h)	催化剂负 载 (g)	乙二醇的 产率 (wt%)	1,2-BDO/ 乙二醇
实施例 9	90	80 °C	3	0.2 g	>98%	0.000045
实施例 10	30	80 °C	3	0.2 g	95%	0.00025
实施例 11	30	100 °C	3	0.2 g	90%	0.00098