



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108473401 B

(45) 授权公告日 2021.08.27

(21) 申请号 201780005913.4

(22) 申请日 2017.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108473401 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
PA201600008 2016.01.07 DK

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.06

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/050183 2017.01.05

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2017/118686 EN 2017.07.13

(73) 专利权人 托普索公司
地址 丹麦灵比市

(72) 发明人 M·S·霍尔姆 C·M·奥斯蒙森
E·塔亚尔宁 A·B·索尔维霍耶
M·B·拉森

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 张福根 吴小瑛

(51) Int.Cl.
C07C 29/141 (2006.01)
C07C 29/145 (2006.01)
C07C 29/60 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2015329449 A1, 2015.11.19
WO 2015154258 A1, 2015.10.15
US 4317946 A, 1982.03.02
US 4321414 A, 1982.03.23
WO 0014041 A1, 2000.03.16
US 7094932 B2, 2006.08.22
US 5334778 A, 1994.08.02
US 2007249871 A1, 2007.10.25
US 4496781 A, 1985.01.29

审查员 臧丽红

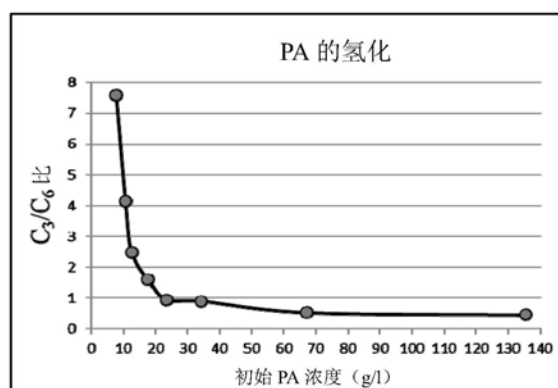
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

从糖类制备乙二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备乙二醇和其他C₁-C₃羟基化合物的方法,包括氢化包含C₁-C₃含氧化合物的组合物的步骤。特别地,该方法适合于氢化包含不同的C₁-C₃含氧化合物的组合物,例如来自糖组合物的热裂解的产物。



1. 一种用于制备 C_1 - C_3 羟基化合物的方法,其包括以下步骤:
 - a) 提供含氧化合物进料组合物,其包含总浓度为含氧化合物进料组合物的至少20重量%的 C_1 - C_3 含氧化合物;和
 - b) 提供化学反应器,其包括:
 - i. 入口区,其与ii为流体连通;
 - ii. 反应区,其包括非均相氢化催化剂材料,该反应区与iii为流体连通;
 - iii. 出口区;然后,
 - c) 将步骤a)的含氧化合物进料组合物进料到步骤b)的反应器入口区i),以在步骤b)的反应区ii)中获得小于反应器流体的20重量%的 C_1 - C_3 含氧化合物的初始总浓度;和
 - d) 在反应区ii)中,使 C_1 - C_3 含氧化合物与氢气在催化剂材料的存在下反应,以获得 C_1 - C_3 羟基化合物;然后
 - e) 从出口区iii)回收包含 C_1 - C_3 羟基化合物的羟基产物组合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中含氧化合物进料组合物中 C_1 - C_3 含氧化合物的总浓度为含氧化合物进料组合物的至少25重量%。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中含氧化合物进料组合物中 C_1 - C_3 含氧化合物的总浓度为含氧化合物进料组合物的至少30重量%。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a)的含氧化合物进料组合物包含选自乙醇醛、乙二醛、丙酮醛、丙酮醇和甲醛的两种或更多种 C_1 - C_3 含氧化合物。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中步骤a)的含氧化合物进料组合物包含至少20重量%的乙醇醛和至少5重量%的丙酮醛。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中羟基产物组合物中 C_1 - C_3 羟基化合物的总重量浓度为含氧化合物进料组合物中 C_1 - C_3 含氧化合物总浓度的至少50重量%。
7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中乙二醇的选择性以mol/mol C_2 表示为至少80%。
8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中丙二醇的选择性以mol/mol C_3 表示为至少60%。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤e)的羟基产物组合物包含选自甲醇、乙二醇和丙二醇的一种或多种 C_1 - C_3 羟基化合物。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中 C_1 - C_3 含氧化合物是 C_2 - C_3 含氧化合物。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中 C_1 - C_3 羟基化合物是 C_2 - C_3 羟基化合物。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b)的催化剂材料包括选自钌、钌合金、铈、铈、铈、钨、铂、铜和镍的金属组分。
13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b)的催化剂材料包括载体材料,所述载体材料选自碳、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和氧化锆,或其混合物。
14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤b)的催化剂材料包括碳载钌或碳载铜。
15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤d)的催化反应在至少0.5巴的初始氢分压下进行。
16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤d)的反应在50-350°C的温度下进行。
17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤d)的反应在200-250°C的温度和0.5至5巴的氢分压下进行。

18. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中步骤d) 的反应在60-120℃的温度和60-140巴的氢分压下进行。

19. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中步骤d) 在提供含氧化合物的液相氢化的条件下进行, 并且在步骤d) 的反应区中存在溶剂。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中溶剂包括选自水、甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇的一种或多种化合物。

21. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述方法在连续条件下进行。

22. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中步骤c) 的反应器是活塞流反应器, 所述活塞流反应器选自填充床反应器、固定床反应器、滴流床反应器、流化床反应器和浆料相反应器。

23. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中将步骤e) 中回收的羟基产物组合物的一部分转移到步骤b) 的反应区ii) 中。

24. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中步骤c) 的反应器是搅拌釜反应器。

25. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中使步骤e) 的氢化产物组合物经受纯化步骤, 所述纯化步骤选自蒸馏、过滤、吸附和/或离子交换, 以回收C₁-C₃羟基化合物。

26. 根据权利要求25所述的方法, 其中将纯化步骤中回收的未反应的氢气再循环到步骤b) 的反应区ii) 中。

27. 一种用于制备C₁-C₃羟基化合物的方法, 其包括以下步骤:

i. 提供糖组合物的原料溶液;

ii. 将a) 的原料暴露于热裂解, 以产生包含C₁-C₃含氧化合物的裂解产物组合物; 和

iii. 任选地调节裂解产物组合物; 然后

iv. 使步骤ii) 或iii) 的裂解产物组合物经受根据权利要求1-26中任一项所述的方法, 其中裂解产物组合物是权利要求1步骤a) 的含氧化物进料组合物。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其中糖组合物选自以下的一种或多种: 单糖果糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖; 和/或二糖蔗糖、乳糖、麦芽糖。

29. 根据权利要求27或28所述的方法, 其中步骤i) 的原料溶液是糖在溶剂中的溶液, 其包含20-95重量%的糖。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中步骤i) 的原料溶液是糖在溶剂中的溶液, 其包含50-90重量%的糖。

31. 根据权利要求29所述的方法, 其中原料溶液中的溶剂包含选自水、甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇的一种或多种化合物。

从糖类制备乙二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于将低分子量含氧化合物催化氢化成其羟基对应物的改进的氢化方法。该方法适合于转化由糖组合物的热裂解获得的 C_1 - C_3 -含氧组合物。

[0002] 背景

[0003] 乙二醇可以通过多种途径制备,包括由糖类(例如单糖、二糖或糖浆)经由发酵和氢解工艺,或通过甲醛的加氢甲酰化。

[0004] 发酵途径是五步过程,其中将葡萄糖发酵成乙醇和二氧化碳,随后将乙醇转化为乙烯,将乙烯转化为氧化乙烯,并将氧化乙烯转化为乙二醇。该方法的一个缺点是,每摩尔发酵的葡萄糖产生2摩尔二氧化碳以及2摩尔乙醇;其效果为葡萄糖中存在的理论最大值的67%的碳可以被转化为乙醇。

[0005] 如US 6,297,409 B1和US 2008/0228014 A1所示,氢解途径是两步过程,其中将葡萄糖还原成山梨醇,然后将山梨醇氢解成乙二醇。与乙二醇相比,大量的丙二醇经由氢解过程形成。此外,使用的催化剂的量并且显示出难以再生以重新使用。此外,形成的副产物(特别是丁二醇)难以从期望的产物分离。特别是,出于分离(纯化)目的的工业上有利的蒸馏方法极难应用,因为副产物与最终产物具有非常相似的沸点,并且期望的产物可能进一步反应,如US2014/0039224A1和US 5,393,542 B1所示。

[0006] 如US 4,496,781 B1所示,加氢甲酰化途径是两步过程,其中由甲醛、一氧化碳和氢气制备乙醇醛,随后将乙醇醛氢化成乙二醇。显示出存在几个萃取步骤,以将甲醛从乙醇醛分离,并进行氢化反应。

[0007] 已知糖类可以经受热裂解以获得包含含氧化合物(例如乙醇醛)的裂解产物组合物(US 7,094,932 B2);粗裂解产物组合物包含 C_1 - C_3 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。

[0008] 也已知纯乙醇醛可以被氢化成乙二醇。US 4,200,765 B1公开了乙醇醛在苛刻条件下的氢化:在碳载钯[Pd/C]催化剂的存在下,在高压[3000psi(约202巴)]、高温[150°C]下,采用有机溶剂[N-甲基吡咯烷],持续长时间[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,且US 4,496,781 B1公开了在乙二醇和微量乙腈作为溶剂的情况下在低压[500psi(约35巴)],高温[160°C]下用碳载钌催化剂[Ru/C]连续流动氢化。

[0009] 如所示,两个步骤,葡萄糖热解以获得尤其是乙醇醛,以及在液相中氢化纯乙醇醛显示出是独立可行的。然而,为了使热解产物组合物氢化,采用费力的分离工艺从热解产物组合物中除去甲醛,以避免氢化催化剂的甲醛中毒[US 5,210,337 B1]。US 5,393,542 B1公开了一种示例性纯化方法,其包括多个蒸馏步骤,随后是溶剂诱导的沉淀,以获得不含甲醛的乙醇醛组合物。

[0010] 关于乙醇醛的氢化,虽然提供了合适的反应条件以在有机溶剂中获得高收率,但是用水作为溶剂的反应显示出不太成功。US 5,393,542 B1公开了当经受90°C或更高的温度并且其中水是溶剂时,乙醇醛(2-羟基乙醛)的热降解。

[0011] EP 0 002 908 B1公开了在110℃下在水溶液中使用多种催化剂氢化乙醇醛的收率(转化率和选择性)的变化: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]。液态水中使用的催化剂的问题是催化剂上的应变。然而,温和的反应条件对于确保工业规模上催化剂的寿命是有利的。

[0012] 当存在催化剂时,催化剂的选择可能影响乙醇醛的分解;US 5,210,337 B1公开了乙醇醛“解开”以形成甲醛,并因此使氢化催化剂中毒的问题。乙醇醛还可能自缩合或与另一种C₁-C₃含氧化合物缩合,这也在US 5,210,337 B1中示出。因此,催化剂的选择和二醇产物的稳定性都可能影响乙醇醛的还原程度。例如,一些催化剂可以将乙醇醛还原为乙醇或乙烷,即过度还原乙醇醛。

[0013] 另外,已知温度、压力、底物浓度和/或产物浓度的增加以及存在的催化剂的量和身份可能影响乙醇醛的氢化反应的收率(转化率和选择性)。Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis,Shigeo Nishimura,ISBN:978-0-471-39698-7,2001年4月。

[0014] 总之,提供工业规模的方法用于工业规模的糖类的热裂解的裂解产物组合物的氢化以生产乙二醇的努力已显示出具有挑战性。即使在低浓度下,热裂解中形成的甲醛已经显示出使氢化催化剂中毒。另外,反应条件已显示不可预期地影响选择性、转化率和氢化催化剂寿命。最后,不期望的副产物的形成可能使氢化产物组合物的后续纯化复杂化。

[0015] 因此,仍然需要改进经由糖的热裂解,随后催化氢化所得的裂解产物组合物来从糖类生产乙二醇的方法,以避免毒性组合物,以低成本获得更高的收率和更高的选择性并减少不期望的副产物的量,使其适合工业规模生产乙二醇。

[0016] 发明概述

[0017] 现有技术中可用的催化氢化方法尚未成功地获得乙二醇的高选择性,对丙二醇来说甚至更差。收率也不令人满意。因此,现有的方法没有提供适合于工业规模的乙二醇或丙二醇生产的方法。本发明人已经发现,具有含有不同含氧化合物以及许多其他组分的复杂组合物使得根据现有技术方法进行催化氢化是有问题的。

[0018] 由C₁-C₃含氧化合物生产C₁-C₃羟基化化合物的方法

[0019] 根据本发明,提供了一种用于制备C₁-C₃羟基化化合物的方法,其包括以下步骤:

[0020] a) 提供含氧化合物进料组合物,其包含总浓度为含氧化合物进料组合物的至少20重量%的C₁-C₃含氧化合物;和

[0021] b) 提供化学反应器,其包括:

[0022] i. 入口区,其与ii与为流体连通;

[0023] ii. 反应区,其包括非均相氢化催化剂材料,该反应区与iii为流体连通;

[0024] iii. 出口区;

[0025] 然后,

[0026] c) 将步骤a)的含氧化合物进料组合物进料到步骤b)的反应器入口区i),以在步骤b)的反应区ii)中获得小于反应器流体的20重量%的C₁-C₃含氧化合物的初始总浓度;和

[0027] d) 在反应区ii)中,使C₁-C₃含氧化合物与氢气在催化剂材料的存在下反应,以获得C₁-C₃羟基化合物;然后

[0028] e) 从出口区iii)回收包含C₁-C₃羟基化化合物的羟基产物组合物。

[0029] 本发明人发现,降低反应区中的C₁-C₃含氧化合物的浓度对选择性,特别是对于乙二醇和丙二醇的选择性具有令人惊讶地高的影响。事实上,根据本发明的方法的优点在于对乙二醇的选择性为至少80% (每摩尔转化的C₂含氧化合物(乙醇醛、乙二醛)形成的乙二醇的摩尔数),优选至少85、88、90、91、92、93、94、95、96或97%,并且对丙二醇的选择性为至少60% (每摩尔转化的C₃含氧化合物(丙酮醛、丙酮醇)形成的丙二醇的摩尔数),优选至少为至少65、70、75、80%、85、88、90、91、92、93、94、95、96或97%。至少X%的选择性隐含地定义了其中上限为100%选择性的范围。因此,至少80%的乙二醇的选择性定义了80-100%的范围,至少60%的丙二醇的选择性定义了60-100%的范围等等。

[0030] 另外的优点包括使得能够使用糖组合物热裂解的包含含氧化合物的产物作为进料,以高选择性和高收率制备对应的羟基化合物;利用无毒溶剂和更便宜的催化剂;减少副产品生产;实现工业规模的纯化;甚至在存在另外的化合物如甲醛的情况下也是成功的。从乙二醇产物分离副产物的能力使得乙二醇能够用于例如聚合物生产的方法中。聚合物生产要求底物为高纯度形式。所有这些期望的优点使得由生物材料例如糖生产特别是乙二醇在工业上更具吸引力,并且使得该方法变得商业上可行。

[0031] 在一个方面中,根据本发明的方法中,含氧化合物进料组合物中C₁-C₃含氧化合物的总浓度为含氧化合物进料组合物的至少25重量%,例如含氧化合物进料组合物的至少30重量%或35重量%或40重量%或45重量%或50重量%或55重量%或60重量%或65重量%或70重量%或75重量%。在本发明的一个实施方案中,步骤a)的含氧化合物进料组合物的C₁-C₃含氧化合物是C₂-C₃含氧化合物。在本发明的另一个实施方案中,步骤a)的含氧化合物进料组合物包含选自乙醇醛、乙二醛、丙酮醛、丙酮醇和甲醛的两种或更多种C₁-C₃含氧化合物。即使在C₁-C₃含氧化合物进料组合物中存在几种不同的含氧化合物,所获得的选择性仍然非常高。在一个优选的实施方案中,步骤a)的含氧化合物进料组合物包含至少20重量%的乙醇醛和至少5重量%的丙酮醛。即使在C₁-C₃含氧化合物进料组合物中具有如此高量的乙醇醛和特别是丙酮醛,所获得的选择性仍然非常高。

[0032] 在本发明的一个方面中,羟基产物组合物中C₁-C₃羟基化合物的总重量浓度为含氧化合物进料组合物中C₁-C₃含氧化合物的总浓度的至少50重量%,如含氧化合物进料组合物中C₁-C₃含氧化合物的总浓度的至少55重量%或60重量%或65重量%或70重量%或75重量%或80重量%或85重量%或90重量%。因此,根据本发明的方法允许在含氧化合物进料组合物中具有高浓度的C₁-C₃含氧化合物,在反应区中具有低浓度的C₁-C₃含氧化合物并且在羟基产物组合物中仍然具有高浓度的C₁-C₃羟基化合物。在根据本发明的一个实施方案中,步骤e)的羟基产物组合物的C₁-C₃羟基化合物是C₂-C₃羟基化合物。在根据本发明的另一个实施方案中,步骤e)的羟基产物组合物包含选自甲醇、乙二醇和丙二醇的一种或多种C₁-C₃羟基化合物。

[0033] 在本发明的一个方面中,步骤b)的催化剂材料可以包含选自钌、钌合金、铈、铈、铈、铈、铈、铜和镍的金属组分,并且载体材料可以是选自碳、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和氧化锆的一种或多种。优选的催化剂材料包括碳载钌或碳载铜。

[0034] 根据本发明的方法的步骤d)可以在至少0.5巴(例如至少5巴或至少40巴,或0.5至500巴或0.5至200巴,特别是0.5至5巴或60至140巴)的初始氢分压下进行。步骤d)的反应可以在0.8-800巴,例如3-500巴,特别是3-10巴或40-150巴的总压下进行。步骤d)的反应可以

在50-350℃(例如50-250℃、60-120℃、200-250℃或150-200℃)的温度下进行。

[0035] 根据本发明的方法可以在提供含氧化合物的液相氢化的条件下并用步骤d)的反应区中存在的溶剂下进行。本发明人已经观察到在乙醇醛和丙酮醛的催化液相氢化中获得对乙二醇和丙二醇的良好选择性方面的挑战。

[0036] 可以选择根据本发明的方法的反应条件,使得在氢化反应期间, C_1 - C_3 含氧化合物和 C_1 - C_3 羟基化合物基本上在液相中或在气相中。

[0037] 当氢化是液相氢化时,氢化优选在60-120℃的温度和60-140巴的氢分压下进行。当氢化是液相氢化时,氢的分压是氢化流体上方的或夹杂有氢化流体的气相中的分压,其与液相中的氢浓度成比例。

[0038] 当氢化是气相氢化时,氢化优选在200-250℃的温度和0.5-5巴的氢分压下进行。

[0039] 根据本发明的一个实施方案,溶剂选自水、甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇;或其混合物。

[0040] 当在连续条件下进行时,根据本发明的方法甚至更有利。优选地,化学反应器包括适应连续的工艺操作的入口和出口。

[0041] 氢化可以在活塞流或主要为活塞流类型的反应器中进行,例如填充床反应器、固定床反应器、滴流床反应器、流化床反应器或浆料相反应器。在这样的反应器中,可以有利地将步骤e)中回收的羟基产物组合物的一部分转移到步骤b)的反应区ii)中。这一将产物再循环至反应器是降低反应区中含氧化合物浓度的非常有利的。不仅含氧化合物浓度被降低,而且产物流的二醇对含氧化合物具有进一步的稳定作用。在工业规模上,使用产物作为反应区中的溶剂/稀释剂是非常有利的,因为不需要在氢化反应之后除去溶剂。

[0042] 其也可以在搅拌釜式反应器如CSTR或Berty反应器中进行。在这种情况下,返混是如此明显,以至于当进入反应区时,含氧化合物进料组合物与大量产物混合,因此几乎立即降低含氧化合物的浓度。

[0043] 由于氢化反应是高度放热的,因此期望选择具有控制氢化反应器中温度升高的装置的反应器。适合除热的一些反应器可以是但不限于多管式反应器、在不同催化剂层之间具有冷却(层间冷却)的反应器或再循环反应器。

[0044] 对于液相氢化,工业上有前途的反应器方法可以是所谓的滴流床反应器,其中液体在催化剂床上向下流动,并且以并流或逆流方式添加气体。循环可以用于控制反应器中的温度升高。此外,再循环将用于稀释反应物。

[0045] 另一种有前景的反应器配置是浆料床反应器(沸腾床)。在该反应器中,氢气从底部进料,并且‘鼓泡’通过含有悬浮的催化剂的基质液体。浆料床中的浸入式冷却旋管可以用于控制温度。由于床内温度控制和较高度度的返混,与滴流床反应器相比,在浆料床中需要较少(或不需要)再循环。

[0046] 比较滴流床和浆料反应器的化学反应器性能,第一种将提供更高程度的活塞流,并且第二反应器具有更高程度的等温条件。

[0047] d)的氢化产物组合物可以经受纯化步骤,例如蒸馏、过滤、吸附和/或离子交换以回收羟基化合物。可以将纯化步骤中回收的未反应的氢气再循环到步骤b)的反应区ii)中。

[0048] 步骤a)的含氧化合物进料组合物可以衍生自糖组合物的热裂解。

[0049] 由糖组合物生产 C_1 - C_3 羟基化合物的方法

[0050] 根据本发明,提供了一种由糖组合物制备 C_1 - C_3 羟基化合物的方法,其包括以下步骤:

[0051] i. 提供糖组合物的原料溶液;

[0052] ii. 将a)的原料暴露于热裂解,以产生包含 C_1 - C_3 含氧化合物的裂解产物组合物;

[0053] iii. 任选地调节裂解产物组合物;然后

[0054] iv. 使步骤ii)或iii)的裂解产物组合物经受根据本发明的氢化方法,其中裂解产物组合物是根据本发明的氢化方法的步骤a)的含氧化合物进料组合物。

[0055] 步骤iii)的任选调节可以包括蒸馏、过滤、吸附和/或离子交换以在氢化之前去除杂质。

[0056] 用于热裂解的原料溶液的糖组合物可以选自以下的一种或多种:单糖果糖、木糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖;二糖蔗糖、乳糖、麦芽糖;或选自糖浆,如玉米糖浆、甘蔗糖浆或乳清。步骤i)的原料溶液通常是糖在溶剂中的溶液,其包含20-95重量%,例如50-90重量%的糖。溶剂可以包含选自水、甲醇、乙醇、乙二醇和丙二醇的一种或多种化合物。在裂解步骤中使用包含醇的溶剂是有利的,因为蒸发能低于水。

[0057] 从生物材料(例如糖类)获得的 C_1 - C_3 羟基产物(例如乙二醇和丙二醇)与从石化来源获得的相同产物相比,将具有显著更高的 ^{14}C 含量。

[0058] 因此,根据本发明提供了一种产品,其可通过由以上描述的用于由糖组合物制备 C_1 - C_3 羟基化合物的方法获得。这种产品的特征在于 ^{14}C 含量高于总碳含量的0.5万亿分之一。 C_1 - C_3 羟基化合物可以是乙二醇,并且至少70%的初始碳可以以乙二醇或丙二醇的形式回收。根据本发明的一个实施方案,提供了可通过根据本发明的方法获得的产品,其特征在于该产品的 ^{14}C 含量高于总碳含量的0.5万亿分之一(重量比);并且在于至少70%的初始碳在氢化产物组合物中以乙二醇或丙二醇的形式回收。

[0059] 根据本发明制备的 C_1 - C_3 羟基化合物(例如乙二醇或丙二醇)可以用于制备聚合物,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯树脂、纤维或薄膜。该聚合物将具有反映已从生物材料获得的单体的比例的 ^{14}C 含量。

[0060] 根据本发明制备的 C_1 - C_3 羟基化合物(例如乙二醇或丙二醇)也可以用作除冰剂、冷却剂、防冻剂或溶剂。

[0061] 在根据本发明的一个实施方案中,提供了用于连续实施本文公开的方法的系统,所述系统包括具有入口和出口以及如本文所定义的氢化催化剂的氢化单元,例如多管式反应器;以及具有入口和出口的热裂解单元,其中所述热裂解单元的出口与所述氢化单元的入口为流体连接。在一个实施方案中,所述热裂解单元的出口与所述氢化单元的入口为直接的流体连接。裂解单元包括裂解反应器,该裂解反应器包括原料的合适入口和裂解产物组合物(料流)的出口。氢化单元包括化学反应器,该化学反应器包括含氧化合物进料组合物和氢气的合适入口以及羟基产物组合物(料流)和过量氢气的出口。

[0062] 在根据本发明的一个实施方案中,裂解单元的出口通过适合于输送高温气体和液体的管道装置与氢化单元的入口为直接流体连接。“直接”意指从裂解单元转移到氢化单元,其没有被显著的延迟或纯化中断。然而,它可以被冷凝以适合液体氢化。将裂解产物直接转移到氢化单元的优点是裂解产物中残留的热可以被保留,并且如果氢化是气相氢化,则可以免除使进料蒸发的步骤,因为它已经在气相中。

[0063] 在根据本发明的另一个实施方案中,该系统还具有从氢化单元的出口到氢化单元的入口或氢气入口的氢气再循环。因此,可以将过量的氢气循环到氢化单元中,从而提高成本效率。再循环可以与氢气入口连接,或者可以直接再循环到化学反应器中。

[0064] 附图简要说明

[0065] 图1: C_3/C_6 随初始丙酮醛浓度(添加40mg Ru/C作为催化剂)变化的图。 C_3 包含丙酮醇和丙二醇, C_6 包含通过丙酮醛的羟醛缩合形成的所有 C_6 副产物。

[0066] 定义

[0067] 术语“含氧化合物进料组合物”意指通过用于进行氢化的反应器入口的包含含氧化合物的流体。当含氧组合物由糖组合物的热裂解获得时,除了 C_1-C_3 含氧化合物之外,其还可以含有其他化合物,例如有机酸,如乙酸、甲酸、乙醇酸和/或乳酸;呋喃,例如糠醛和/或5-(羟甲基)糠醛;和溶剂,例如水。

[0068] 在本文中,术语“ C_1-C_3 含氧化合物”意指包含1至3个碳原子和至少一个羰基键(酮或醛)的有机化合物。

[0069] 术语“包含 C_1-C_3 含氧化合物的含氧化合物进料组合物”意指包含一种或多种 C_1-C_3 含氧化合物的含氧化合物进料组合物。它还可能包含少量的其他有机化合物。

[0070] 在本文中,“气相氢化”意指其中底物(这里为 C_1-C_3 含氧化合物)在催化材料的反应区中基本上是气体形式的氢化。例如,至少80重量%,例如至少90、92、94或96重量%为气体形式。因此,这意味着80-100重量%,例如90-100、92-100、94-100或96-100重量%为气体形式。

[0071] 在本文中,“液相氢化”意指其中底物(这里为 C_1-C_3 含氧化合物)在催化材料的反应区中基本上在液体溶液中的氢化。例如,至少80重量%,例如至少90、92、94或96重量%是液体形式。因此,这意味着80-100重量%,例如90-100、92-100、94-100或96-100重量%是液体形式。

[0072] 在本文中,“反应区”意指催化剂周围的区域,其中含氧化合物进料组合物与氢化催化剂接触。在某些实施方案中,反应区可以由化学反应器的壁来界定。在连续反应器中,反应区可以由反应器壁以及入口和出口来界定。在液态氢化中,反应区是液体反应器流体。在气态氢化中,反应区由反应器壁界定,并且如果存在入口和出口,则通过入口的末端和出口的开始来界定。

[0073] 术语“氢化产物组合物”意指由氢化反应产生的含羟基的流体。当氢化产物组合物由糖组合物的热裂解的裂解产物的氢化获得时,除了 C_1-C_3 羟基化合物之外,其还可以含有其他化合物,例如有机酸,如乙酸、甲酸、乙醇酸和/或乳酸;呋喃,例如糠醛和/或5-(羟甲基)糠醛;和溶剂,例如水。

[0074] 如果没有另外陈述,则以百分比给出的浓度应理解为重量%(即,x的重量/总重量)。

[0075] 在本文中,术语“ C_1-C_3 羟基化合物”意指包含1至3个碳原子和至少一个羟基(醇)的有机化合物,并且其可以通过 C_1-C_3 含氧化合物的氢化来生产。

[0076] 术语“包含 C_1-C_3 羟基化合物的氢化产物组合物”意指包含一种或多种 C_1-C_3 羟基化合物的氢化产物组合物。

[0077] 术语“催化材料”应理解为具有催化活性的任何材料。这也是术语“催化剂”的含

义。所有术语可以互换使用。

[0078] 术语“碳载Cu”和“Cu/C”意指具有碳载体(例如活性碳/碳纳米管/石墨烯/富勒烯)且铜颗粒沉积在该载体上的催化活性材料。如本领域技术人员将知晓的,主要是Cu颗粒的表面提供催化活性。因此,大的Cu颗粒表面积是期望的。

[0079] 术语“回收”意指收集氢化产物组合物或者将氢化产物组合物导向随后的步骤,例如至纯化单元。

[0080] 在本文中,术语“收率”意指 C_1 - C_3 含氧化合物被转化成其相应的 C_1 - C_3 羟基化合物(即, C_1 到 C_1 ; C_2 至 C_2 ; 和 C_3 至 C_3)的摩尔分数。

[0081] 在本文中,术语“转化率”意指在氢化过程中已经反应以形成期望的 C_1 - C_3 羟基化合物或其他产物的 C_1 - C_3 含氧化合物的摩尔分数。

[0082] 术语“选择性”意指每转化的底物形成的期望产物的摩尔分数。在本文中, C_1 羟基化合物的底物仅被认为是含氧化合物进料组合物中存在的 C_1 含氧化合物;对于 C_2 羟基化合物,底物仅被认为是含氧化合物进料组合物中存在的 C_2 含氧化合物;并且对于 C_3 羟基化合物,底物仅被认为是含氧化合物进料组合物中存在的 C_3 含氧化合物。选择性可以按收率除以转化率来计算。

[0083] 术语“初始”(氢分压/含氧化合物摩尔分数/含氧化合物浓度等)意指在其首次接触催化材料时的分压或摩尔分数。

[0084] 术语“连续条件”意指真正的连续条件(例如在流化床反应器或填充床反应器中,任选地具有将氢化产物组合物再循环至进料流或反应器入口),但是它也意指半连续条件,例如将小部分含氧化合物进料组合物重复进料到反应器流体中,并从反应器出口重复收集小部分羟基产物组合物。

[0085] “反应器流体”意指反应区中存在的流体,包括未反应的含氧化合物、形成的羟基化合物和存在的任何溶剂或稀释剂。

实施例

[0086] 实施例1:初始 C_1 - C_3 含氧化合物浓度的影响

[0087] 该实验在高压釜中进行。将3.1g C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物进料到高压釜中。 C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物中的 C_1 - C_3 含氧化合物的浓度根据下表1而变化。 C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物中存在的 C_1 含氧化合物主要是甲醛(FA)。 C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物中存在的 C_2 含氧化合物主要是乙醇醛(GA)和乙二醛。 C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物中存在的 C_3 含氧化合物主要是丙酮醛(PA)和丙酮醇。因此,初始乙醇醛(GA)浓度为16g/l至264g/l。将 C_1 - C_3 含氧化合物进料组合物在80℃和90巴 H_2 下用0.040g 5%Ru/C催化剂氢化16小时。在所有实验中,使催化剂的量保持恒定,这意味着与底物相比,催化剂的相对量随着含氧化合物浓度的降低而增加。氢化后,回收氢化产物组合物,使用标准方法测定乙二醇(EG)和丙二醇(PG)的含量。EG的收率被计算为进料组合物中每摩尔乙醇醛和乙二醛形成的EG的摩尔数。PG的收率被计算为进料组合物中每摩尔丙酮醛和丙酮醇形成的PG的摩尔数。表1呈现了结果的概述。在高达129g/l(条目1-4)的GA浓度下获得GA的完全转化。从这些实验可以看出,乙二醇(EG)的收率随着含氧化合物浓度的增加而降低。在16小时后(条目5和6),196g/l和264g/l的较高GA浓度没有达到完全转化,观察到EG选择性下降分别持续到82%和74%。对于EG收

率观察到的趋势与PG收率相似。

[0088] 表1.具有不同含氧化合物浓度的C₁-C₃含氧化合物进料组合物的氢化

条目	进料中的C ₃	进料中的C ₂	进料中的C ₁	C ₂ 转化率	EG收率	EG选择性	PG收率
1	2.4g/l	16g/l	1.4g/l	100%	96%	96%	71%
2	4.7g/l	31g/l	2.7g/l	100%	95%	95%	68%
3	9g/l	62g/l	5.4g/l	100%	93%	93%	61%
4	20g/l	129g/l	11g/l	100%	85%	85%	50%
5	29g/l	196g/l	17g/l	96%	78%	82%	45%
6	40g/l	264g/l	23g/l	44%	33%	74%	n.a.

[0090] 实施例2:连续方法

[0091] 使用连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 装置进行含氧化合物混合物的氢化。CSTR由500ml高压釜组成,可以将液体和气体进料到反应器,以及从反应器排出反应液体和气体。通过在高压釜中安装的Robinson-Mahoney催化剂篮中装载20g 5wt. %Ru/C催化剂进行氢化。然后用300ml水填充高压釜,密封并用氮气吹扫。使用氢气将反应器加压至80巴,并将温度升高至90℃。以80Nm1/min的速率将氢气供给到反应器,同时以足以使压力保持恒定的速率从反应器排出气体。将具有表2中给出的组成的含氧化合物进料以0.1g/min的速率进料到反应器中,同时以相同的速率排出液体产物以在反应器中给出恒定量的反应液体。由于反应器的剧烈搅拌,被供应到反应器的进料在进入反应器后几乎立即与反应器中的液体完全混合,基本上用产物组合物稀释进料。由于在这些条件下,反应器以高转化率(即>95%)运行,这意味着反应区中的底物浓度恒定地低。当已经达到稳定状态时,使用标准方法测定回收的氢化产物组合物中乙二醇 (EG) 和丙二醇 (PG) 的含量。EG的收率达到85%。PG的收率达到70%。

[0092] 表2:进料中含氧化合物的浓度。

化合物	浓度[g/L]
乙醇醛	244
甲醛	38
丙酮醛	22
乙二醛	16
丙酮醇	14

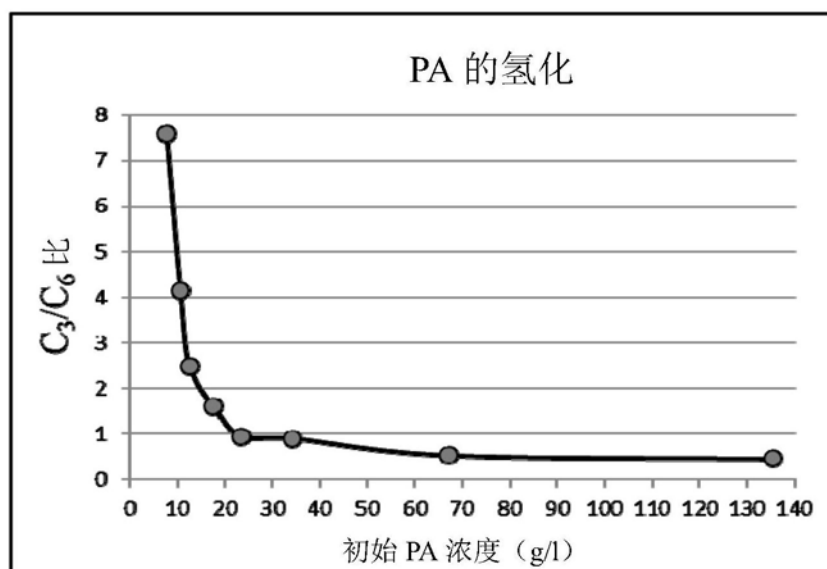


图1