



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105121420 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201480021008. 4 *C07D 307/50*(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 04. 23 *C07C 59/185*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *C12P 19/02*(2006. 01)

13165644. 9 2013. 04. 26 EP *C13K 3/00*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 10. 12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/058273 2014. 04. 23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/173973 EN 2014. 10. 30

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72) 发明人 J·P·A·M·J·G·兰格
P·休伊曾加

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈文平

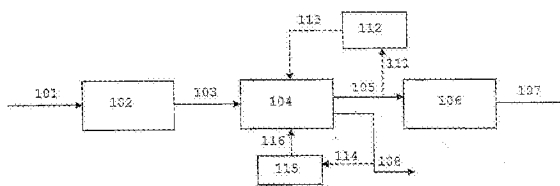
(51) Int. Cl.
C07D 307/46(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
用于制备单乙二醇的方法

(57) 摘要

本发明提供用于从蔗糖制备单乙二醇的方法,包括以下步骤:i) 水解蔗糖以形成包含葡萄糖和果糖的反应产物流;ii) 将包含葡萄糖和果糖的反应产物流分离为富果糖或果糖衍生物流和富葡萄糖流;和 iii) 将富葡萄糖流与氢在反应器中在溶剂及具有催化加氢能力的催化剂体系的存在下接触,以产生包含单乙二醇的产物流。



1. 用于从蔗糖制备单乙二醇的方法,其包括以下步骤:
 - i) 水解蔗糖以形成包含葡萄糖和果糖的反应产物流;
 - ii) 将所述包含葡萄糖和果糖的反应产物流分离为富果糖或果糖衍生物流和富葡萄糖流;和
 - iii) 将所述富葡萄糖流与氢气在反应器中在溶剂及具有催化加氢能力的催化剂体系的存在下接触,以产生包含单乙二醇的产物流。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中来自步骤ii)的所述富果糖流经历异构化反应以提供包含果糖和葡萄糖的进一步的流,并且该进一步的流被再循环并与步骤i)中形成的所述包含葡萄糖和果糖的反应产物流合并。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述富果糖流任选在进一步纯化后用作食品或饮料中的甜味剂。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述富果糖流经历反应以将其中所述果糖的至少一部分转化为羟甲基糠醛或其烷氧基类似物。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述羟甲基糠醛然后转化为2,5-呋喃二甲酸。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述2,5-呋喃二甲酸和单乙二醇被用于生产聚呋喃二甲酸乙二醇酯。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述富果糖流经历反应,任选地通过转化为羟甲基糠醛,以将其中所述果糖的至少一部分转化为乙酰丙酸。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤ii)中的所述分离通过以下来进行:首先使用其中至少50wt%的所述果糖不反应的条件将果糖转化为果糖衍生物,然后将由此形成的反应产物流分离为富葡萄糖流和富果糖衍生物流。
9. 用于将蔗糖转化为果糖和/或果糖衍生物的方法,其包括以下步骤:
 - i) 水解蔗糖以形成包含葡萄糖和果糖的反应产物流;
 - ii) 将所述包含葡萄糖和果糖的反应产物流分离为富果糖或果糖衍生物流和富葡萄糖流;和
 - iii) 使所述富葡萄糖流经历异构化反应以提供包含果糖和葡萄糖的进一步的流,并且该进一步的流被再循环并与步骤i)中形成的所述包含葡萄糖和果糖的反应产物流合并。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述富果糖流经历反应以将其中所述果糖的至少一部分转化为羟甲基糠醛或其烷氧基类似物。

用于制备单乙二醇的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及用于制备单乙二醇的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 乙二醇是具有众多商业应用的有价值的物质。单乙二醇 (MEG) 在聚酯纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 塑料及树脂的生产中作为原料使用。它还包含在汽车防冻液中。

[0004] 在典型的工业方法中, MEG 在两步骤方法中制备。在第一步骤中, 乙烯通过与氧在氧化银催化剂上反应, 转化为环氧乙烷。然后环氧乙烷可以转化为 MEG。这可以通过催化或非催化水解直接进行。或者, 在一个公知方法中, 环氧乙烷与二氧化碳催化反应以产生碳酸亚乙酯。碳酸亚乙酯随后水解以提供乙二醇。

[0005] 这些途径依靠在石油化学工业中通过蒸汽裂化获自化石燃料的烃而产生的乙烯作为它们的原料。近些年来, 增加的努力已经聚焦在减少对化石燃料作为燃料和日用化学品提供的主要来源的依赖。碳水化合物及相关“生物质”在提供新燃料和期望化学品的替代途径的努力中被视为是关键的可再生资源。

[0006] 特别地, 某些碳水化合物可以与氢气在催化剂体系的存在下反应以产生多元醇和糖醇。当前糖类转化为二醇的方法集中于加氢 / 氢解方法。用于将纤维素转化为包括 MEG 的产物的方法在 Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510-8513 中描述。从含糖类的原料产生至少一种多元醇的连续方法在 W02013/015955 和 CN103731258A 中描述。

[0007] 这些反应的产物是包含 MEG、单丙二醇 (MPG)、1, 2- 丁二醇 (1, 2-BDO) 和其他副产物的物质的混合物。虽然葡萄糖到二醇的转化可以以对 MEG 的高选择性进行, 但当使用蔗糖作为原料时获得低得多的选择性和增加水平的 MPG。MPG 具有比 MEG 有限得多的市场需求。然而, 从经济性的角度来看, 蔗糖是这个方法的更理想的原料。

[0008] 期望提供用于从生物基的原料生产 MEG 的方法, 其中对 MEG 的选择性提高并产生更少的或更期望的副产物。

发明内容

[0009] 因此, 本发明提供用于从蔗糖制备单乙二醇的方法, 其包括以下步骤:

[0010] i) 水解蔗糖以形成包含葡萄糖和果糖的反应产物流;

[0011] ii) 将包含葡萄糖和果糖的反应产物流分离为富果糖或果糖衍生物流和富葡萄糖流; 和

[0012] iii) 将富葡萄糖流与氢气在反应器中在溶剂及具有催化加氢能力的催化剂体系的存在下接触, 以产生包含 MEG 的产物流。

附图说明

[0013] 图 1 和图 2 是示例性但非限制性的本发明方法实施方式的示意图。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明人惊奇地发现使用蔗糖作为原料可进行用于生产 MEG 并具有适度的 MPG 联

产物的高度灵活的方法。蔗糖水解以形成葡萄糖和果糖,其随后被分离。然后葡萄糖被供应到氢解/加氢反应以形成具有低 MPG 联产物的 MEG。然后分离的富果糖流可以直接使用、再循环或转化为关键化学结构单元,以提供有效且灵活的总体方法。

[0016] 蔗糖是其中葡萄糖分子和果糖分子通过糖苷键连接的二糖。这个键的水解导致葡萄糖和果糖作为单个分子产生。这样的水解可以在本发明方法中通过任何适合的方法进行。在一个实施方式中,水解可以酶促地进行,例如使用蔗糖酶如转化酶。在本发明的另一个实施方式中,水解可以通过化学方法进行,例如通过使用酸如盐酸。

[0017] 反应产物流分离为富葡萄糖流和富果糖流也可以通过任何适合的方法进行。一个公知的用于分离葡萄糖和果糖的方法是使用模拟移动床色谱法,如 Chemtech, 1997, 27 (9), 36 中所述。

[0018] 取决于所用分离方法,基于总体流中葡萄糖和果糖的重量,富葡萄糖流优选含有少于 25wt%,更优选少于 10wt%,最优选少于 5wt%的果糖。

[0019] 取决于所用分离方法,基于总体流中葡萄糖和果糖的重量,富果糖或果糖衍生物流优选含有少于 25wt%,更优选少于 10wt%,最优选少于 5wt%的葡萄糖。

[0020] 在本发明的替代性实施方式中,葡萄糖和果糖的分离可以通过在葡萄糖的存在下、在比葡萄糖转化所要求的条件更温和的条件下,使果糖反应以形成一种或多种果糖衍生物。该反应的反应产物流包含葡萄糖和一种或多种果糖衍生物。然后可以进行分离为富葡萄糖流和富果糖衍生物流。

[0021] 在本发明的优选实施方式中,包含葡萄糖和果糖的反应产物流中的果糖在该流经历分离之前被选择性转化为羟甲基糠醛 (HMF) 和 / 或其烷氧基类似物。这可以在水性或有机溶剂或双相水性 / 有机溶剂混合物中在温和的温度及酸度下进行。适合的方法实例可见 Chem. Rev., 2013, 113, 1499 和 Starch, 1990, 42 (8), 314。

[0022] 后续的反应产物混合物分离为富葡萄糖流和富果糖衍生物流可以通过溶剂萃取方法进行。例如, HMF 可以从水性介质中通过有机溶剂如甲基异丁基酮 (MIBK) 萃取,或者葡萄糖可以从有机介质中使用水性溶剂萃取。

[0023] 分离的富果糖或果糖衍生物流可以以众多方式使用以增加方法的灵活性和可由此获得的产物组成的期望性。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,富果糖流在任选的进一步纯化后作为甜味剂在食品或饮料中使用。与相对甜度为 100 的蔗糖相比,果糖具有 180 的相对甜度,使它成为作为甜味剂的高价值产品。

[0025] 在本发明的进一步实施方式中,富果糖流可经历异构化反应以将它转化为包含葡萄糖和果糖的混合物的流。然后可以在将所述包含葡萄糖和果糖的混合物的流分离为富葡萄糖流和富果糖流之前,将它再循环并与(来自蔗糖水解的)包含葡萄糖和果糖的反应产物流合并。该实施方式允许经葡萄糖而非使用果糖作为加氢/氢解反应中的原料的一部分,来将全部蔗糖分子转化为具有低 MPG 联产物的 MEG。已知与果糖相比,葡萄糖以更加选择性的方式产生 MEG。

[0026] 可以使用任何适合的果糖异构化为葡萄糖的方法。本领域已经描述了用于这种转化的酶促和化学方法。参见,例如 Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2010, 107 (14), 6164 ;Reel. Trav, Chim, Pay-Bas, 1984, 103, 361 ;和 J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4975。

[0027] 在本发明的另一个实施方式中,富果糖流中存在的果糖可以转化为羟甲基糠醛(HMF)或其类似物如烷氧基甲基糠醛。举例而言,当反应在醇、二醇或烯烃的存在下进行,产物混合物除HMF外还将含有烷氧基甲基糠醛。这个的实例可参见EP2033958、W02009/30504和W02009/30508。

[0028] HMF及其类似物在许多其他有价值的化学化合物的生产中是重要的结构单元。HMF可以进一步转化为,例如,乙酰丙酸、2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、5-烷氧基甲基糠醛、己内酰胺、己内酯、1,6-己二醇、己二酸、双(5-甲基糠醛)醚、2,5-二甲基呋喃、双羟甲基呋喃、5-羟甲基糠酸以及它们的环加氢产物。这些化合物以及从HMF生产它们的具体内容可见Chem. Rev. 2013, 113, 1499-1597和Starch, 1990, 42(8), 314。

[0029] 进一步地,HMF及其类似物和衍生物也可以转化为生物燃料的重要组分如二甲基呋喃、二甲基四氢呋喃、乙酰丙酸酯、戊酸酯、戊烯酸酯以及煤油和柴油范围的烃,其通过HMF与酮的缩合以及随后的加氢脱氧产生。

[0030] 在本发明的进一步实施方式中,果糖可用于在水中通过酸催化脱水直接生产乙酰丙酸。

[0031] 在本发明的特别优选的实施方式中,果糖转化为HMF,随后转化为FDCA。FDCA和MEG是聚呋喃二甲酸乙二醇酯(polyethylene furanoate, PEF)——从生物基材料生产的聚对苯二甲酸乙二醇酯替代物——的关键结构单元。在本发明的该实施方式中,以有效方式从单一来源提供完全生物基塑料的必要结构单元。

[0032] 这也是将HMF转化为生物基对苯二甲酸的本发明的实施方式,允许从生物基材料生产PET的关键结构单元。

[0033] 在将包含葡萄糖和果糖的反应产物流分离为富果糖或果糖衍生物流和富葡萄糖流后,将富葡萄糖流与氢气在反应器中在溶剂和具有催化加氢能力的催化剂体系的存在下接触,以产生包含MEG的产物流。

[0034] 反应器中存在的溶剂可以是水或C₁-C₆醇或其混合物。优选地,溶剂是水。

[0035] 所用催化剂体系优选包含至少两种活性催化组分,其包含,具有催化加氢能力的选自8、9或10族过渡金属或其化合物的一种或多种物质作为第一活性催化组分;和选自钨、钼及其化合物和络合物的一种或多种物质作为第二活性催化组分。

[0036] 优选地,第一活性催化组分由选自铁、钴、镍、钒、铈、铀和铂的一种或多种构成。该组分可以以单质形式或作为化合物存在。在催化剂体系中该组分与一种或多种其他成分化学组合存在也是适合的。要求第一活性催化组分具有催化加氢能力并且其能够催化反应器中存在的物质的加氢。

[0037] 优选地,第二活性催化组分包括包含钨、钼、钒、铈、铀、铬、钛或锆的一种或多种化合物、络合物或单质物质。更优选地,第二活性催化组分包含选自以下列举的一种或多种物质:钨酸、钼酸、钨酸铵、偏钨酸铵、仲钨酸铵、包含至少一种I或II族元素的钨酸盐化合物、包含至少一种I或II族元素的偏钨酸盐化合物、包含至少一种I或II族元素的仲钨酸盐化合物、钨的杂多化合物、钼的杂多化合物、钨氧化物、钼氧化物、钒氧化物、偏钒酸盐、铬氧化物、硫酸铬、乙醇钛、乙酸锆、碳酸锆、氢氧化锆、铈氧化物、乙醇铈及其组合。优选地,第二活性催化组分包含选自含有钨或钼的化合物、络合物或单质物质的一种或多种化合物、络合物或单质物质。

[0038] 在本发明方法过程中, 催化剂组分相对于反应器中存在的一种或多种溶剂来说可以是非均相或均相的。在本发明方法过程中, 催化剂组分可以预载入反应器, 或者如果它们是液态或作为溶剂中的溶液或浆料存在, 它们可以根据连续或非连续方式所要求地进料到反应器中。

[0039] 优选地, 至少一种活性催化剂组分负载于固体载体上。在该实施方式中, 任何其他活性催化剂组分可以以非均相或均相形式存在。所述任何其他活性催化剂组分也可以负载于固体载体上。在一个实施方式中, 第一活性催化剂组分负载于一种固体载体上, 第二活性催化剂组分负载于第二固体载体上, 其可包含相同或不同材料。在另一个实施方式中, 两种活性催化剂组分都负载于一种固体载体上。

[0040] 固体载体可以是粉末形式或者规则或不规则形状形式如球体、挤出物、丸状、粒状、片状、单块结构。或者, 固体载体可以作为表面涂层存在于例如管或热交换器的表面上。适合的固体载体材料是本领域技术人员所已知的那些, 包括但不限于氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化镁、氧化锌、氧化钛、碳、活性炭、沸石、黏土、二氧化硅氧化铝及其混合物。

[0041] 适合地, 基于各个组分中存在的金属的重量, 第一活性催化剂组分与第二活性催化剂组分的重量比在 0.02:1 到 3000:1 的范围内, 优选在 0.1:1 到 100:1 的范围内。

[0042] 第一活性催化剂组分(基于所述组分中金属的量)与糖的重量比适合地在 1:100 到 1:10000 的范围内。第二活性催化剂组分(基于所述组分中金属的量)与糖的重量比适合地在 1:10 到 1:1000 的范围内。

[0043] 反应器中的温度适合地是至少 130°C, 优选至少 150°C, 更优选至少 170°C, 最优选至少 190°C。反应器中的温度适合地是最多 300°C, 优选最多 280°C, 更优选最多 270°C, 甚至更优选最多 250°C。优选地, 在加入任何原料之前将反应器加热到在这些范围内的温度, 并维持该温度直至全部反应完成。

[0044] 反应器中的压力适合地是至少 1MPa, 优选至少 2MPa, 更优选至少 3MPa。反应器中的压力适合地是最多 12MPa, 优选最多 10MPa, 更优选最多 8MPa, 甚至更优选最多 6MPa。优选地, 在加入任何原料之前将反应器加压到在这些范围内的压力, 并维持该压力直至全部反应完成。这可以通过后续加入氢气来实现。

[0045] 富葡萄糖流与氢气的接触优选在不存在空气或氧气的情况下进行。为实现这个, 优选在载入任何起始反应器内容物后反复排出反应器中的气氛并用氢气替换。当反应进行时将氢气进一步加入到反应器中也可以是适合的。

[0046] 其中富葡萄糖流与氢气接触的反应器可以是本领域已知的任何适合的反应器。

[0047] 本发明的实施方式现通过实施例的方式并参考所附非限制性图进行描述。

[0048] 在图 1 中, 将包含蔗糖的进料 101 提供至水解反应器 102, 产生包含葡萄糖和果糖的反应产物流 103。所述反应产物流 103 在分离工艺 104 中分离, 以提供富葡萄糖流 105 和富果糖或果糖衍生物流 108。富葡萄糖流在反应器 106 中经历加氢/氢解, 以产生包含 MEG 的产物流 107。

[0049] 任选地(由图 1 虚线表示), 在该实施方式中, 可以分离富葡萄糖流 105 或富果糖流 108 之一的至少一部分以分别提供流 111 和 114, 其然后被提供至异构化步骤(分别为 112 和 115), 所得流(113 和 116)被提供返回到分离步骤 104 或返回到包含葡萄糖和果糖的反应产物流 103(未在图 1 中表示)。该实施方式提供了灵活性以提高或降低 MEG: 果糖

比率并因此提高或降低在该方法中产生的 MEG: 果糖衍生物比率, 允许其被调节以适合例如从 MEG 和 FDCA 生产 PEF。

[0050] 在本发明的该实施方式的一个实施例中, 可以通过异构化步骤 112 再循环整个流 105, 并将所得流 113 提供返回到分离步骤。该实施方式允许所有蔗糖转化为果糖和 / 或果糖衍生物, 如 HMF 和 FDCA, 因此允许进一步将总体方法调整为期望的产物组成。

[0051] 图 2 示例了替代性实施方式, 其中将包含蔗糖的进料 201 提供至水解反应器 202, 产生包含葡萄糖和果糖的反应产物流 203。所述反应产物流 203 在分离工艺 204 中分离, 以提供富葡萄糖流 205 和富果糖或果糖衍生物流 208。富葡萄糖流在反应器 206 中经历加氢 / 氢解, 以产生包含 MEG 的产物流 207。

[0052] 富果糖流在反应器 209 中经历异构化反应, 以产生包含果糖和葡萄糖的流 210, 其然后被再循环至流 203。

[0053] 设想水解步骤 202 与 209 中的葡萄糖 / 果糖异构化可以在同一反应器中组合以进一步简化方法。

[0054] 本发明进一步在以下实施例中说明。

实施例

[0055] 实施例 1

[0056] 将溶于 30ml 去离子水的 0.3g 葡萄糖, 0.025g W(10.88)-Ni(3.63)-Pt(0.05)/ZrO₂ 催化剂和 0.025g Ru(1.0)/SiO₂ 催化剂装入 60ml 配有气体搅拌器和氢气供应的高压釜。关闭高压釜, 用氮气替换气相, 然后用氢气替换气相, 然后将高压釜加压至 30 巴绝对压力。在 1450rpm 搅拌高压釜, 在 12-15 分钟内加热至 195°C, 并在 195°C 和 85 巴绝对压力保持 75 分钟。然后将反应器在 15 分钟内冷却至室温, 减压, 打开, 取 0.3ml 液体样品进行分析。使用 CPSi1-5 柱, 通过 GC-FID 定量 MEG、MPG 和 1,2-丁二醇 (1,2-BDO) 的收率。

[0057] 二醇收率在表 1 中示出。

[0058] 实施例 2 和 3

[0059] 重复两次实施例 1。在实施例 2 中, 葡萄糖用果糖替换。在实施例 3 中, 葡萄糖用蔗糖替换。

[0060] 二醇收率在表 1 中示出。

[0061]

实施例	碳水化合物	MEG(% wt)	MPG(% wt)	1,2-BDO(% wt)
1	葡萄糖	42.9	11.7	4.8
2	果糖	6.1	3.9	1.7
3	蔗糖	30.0	21.9	3.8

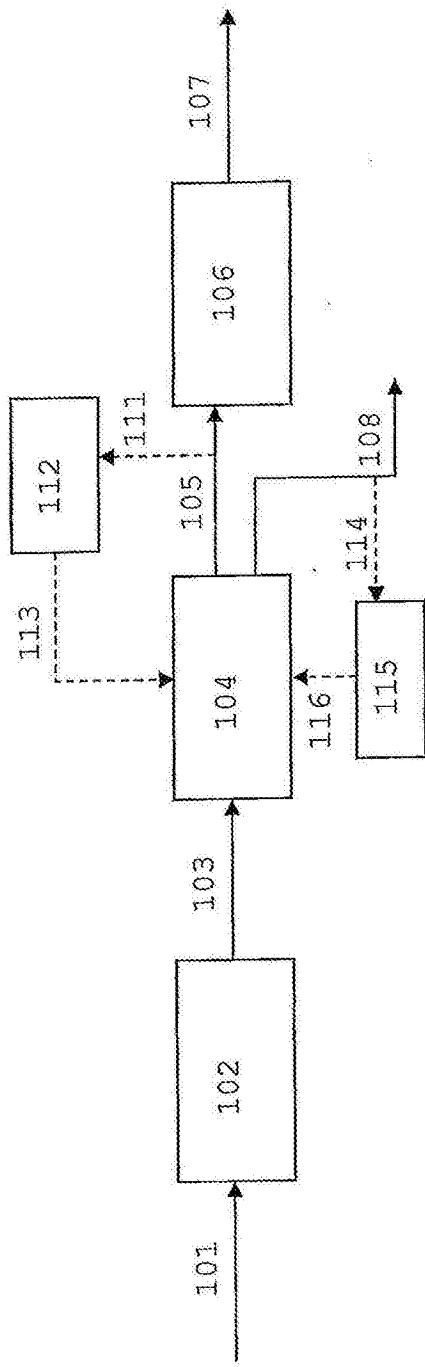


图 1

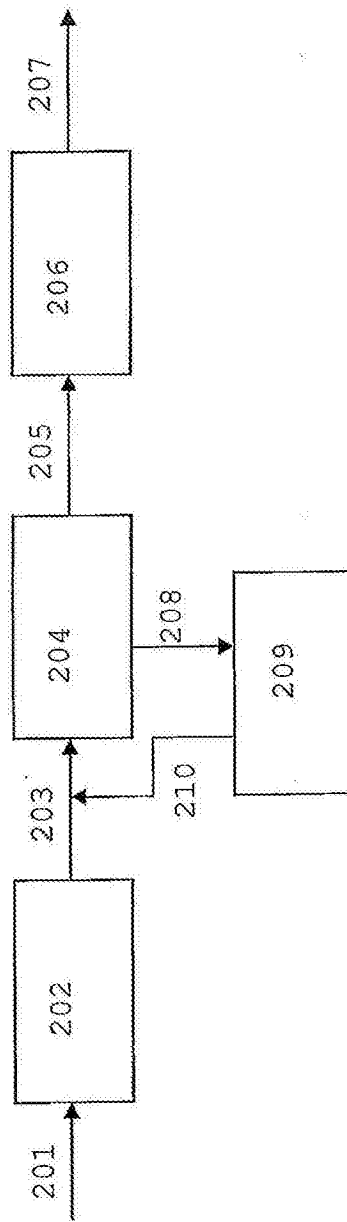


图 2