



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105175221 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510357845. 0

C07C 31/20(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 14

(30) 优先权数据

12/104, 394 2008. 04. 16 US

(62) 分案原申请数据

200980112976. 5 2009. 04. 14

(71) 申请人 巴特尔纪念研究院

地址 美国华盛顿州

(72) 发明人 乔纳森·E·霍拉迪

达尼埃尔·S·穆扎科

詹姆斯·F·怀特 阿兰·H·察赫勒

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

(51) Int. Cl.

C07C 29/60(2006. 01)

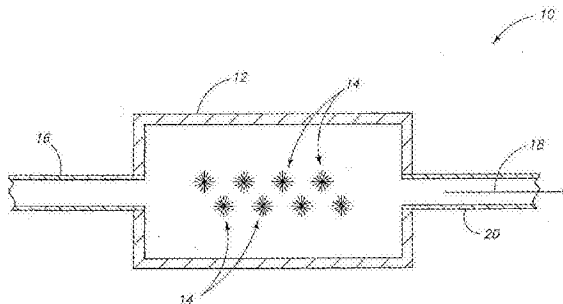
权利要求书1页 说明书15页 附图8页

(54) 发明名称

用于制备多元醇氢解产物的方法及系统

(57) 摘要

提供了氢解系统,所述氢解系统可以包括反应器,所述反应器容纳含 Ru 氢解催化剂,并且其中将反应器的内容物保持在中性或酸性的 pH。系统内的反应物储器可以容纳多元醇化合物和碱,其中碱相对于化合物的重量比小于 0. 05。系统也包括产物储器,所述产物储器容纳氢解的多元醇化合物和有机酸的盐,并且其中碱的摩尔数基本上等于盐或有机酸的摩尔数。提供了方法,所述方法包括:在具有中性或酸性的 pH 的混合物内的含 Ru 催化剂。在暴露过程中,所述碱和所述化合物的重量比可以在 0. 01 至 0. 05 之间。



1. 一种氢解方法,所述氢解方法包括:

向反应器提供反应物混合物以形成产物混合物,所述反应物混合物包含甘油和碱,并且所述产物混合物包含丙二醇、有机酸和/或有机酸的盐,其中对所述有机酸和/或有机酸的盐的碳摩尔选择性低于2%并且对丙二醇的碳摩尔选择性为至少30%。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述碱与所述甘油的重量比可以在0.01至0.05之间。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述碱占混合物的约0.5%至约2.1%。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述碱占所述反应物混合物的少于约1.0%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱占所述反应物混合物的约0.5%至约1.0%。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物混合物还包含催化剂,并且所述催化剂包含Zn、Cd、Se、Te、Cu、Re和/或Sn中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物混合物还包含催化剂,并且所述催化剂包含碳。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物混合物还包含水。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述水为所述反应物混合物的至少约10%。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物混合物还包含还原剂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述还原剂包含H₂。

12. 一种氢解方法,所述氢解方法包括:

至少提供甘油;和

将所述甘油氢解以形成丙二醇、有机酸和/或有机酸的盐,其中对有机酸和/或有机酸的盐的碳摩尔选择性低于2%并且对丙二醇的碳摩尔选择性为至少30%。

13. 根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括在碱的存在下氢解所述甘油以形成所述丙二醇。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述碱包含Na和/或K。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中至少一种所述有机酸的盐包含乳酸盐。

用于制备多元醇氢解产物的方法及系统

[0001] 本申请是国家申请号为 200980112976.5、国际申请号为 PCT/US2009/040551 并且发明名称为“用于制备多元醇氢解产物的方法及系统”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开内容涉及化学生产方法及系统。

背景技术

[0003] 随着多元醇 (multyhydric alcohol) 化合物的生产增加,将这些化合物转化为更高价值的化合物可能是适宜的。例如,生物柴油燃料生产方法能够导致产生副产物多元醇化合物比如甘油。可以将此甘油转化为更高价值的多羟基化合物 (polyols) 比如丙二醇。此转化可能适宜于消除甘油副产物废物流。本公开内容提供供多元醇化合物的转化用的化学生产系统和方法。

[0004] 发明概述

[0005] 提供氢解系统,所述氢解系统可以包括:反应物储器,所述反应物储器被配置为容纳多元醇化合物;以及反应器,所述反应器连接到所述反应物储器,所述反应器容纳含 Ru 氢解催化剂并被配置为将多元醇化合物暴露于催化剂,其中在暴露过程中,将反应器的内容物保持在中性或酸性的 pH。

[0006] 提供氢解反应器,所述氢解反应器容纳包含多元醇化合物和 Ru 组合物的混合物,其中所述混合物的 pH 为中性或酸性的。

[0007] 提供氢解方法,所述氢解方法可以包括将多元醇化合物暴露于含 Ru 催化剂,以形成具有中性或酸性 pH 的混合物。

[0008] 用于氢解多元醇化合物的方法也包括:将反应物混合物暴露于含 Ru 催化剂,且在将混合物暴露于催化剂的同时,将反应器的内容物保持在中性或酸性的 pH。方法也包括:提供包含多元醇化合物和碱的反应物混合物,其中碱相对于化合物的重量在 0.01 至 0.05 之间,并且将混合物暴露于催化剂,以至少部分地氢解多元醇化合物的一部分。

[0009] 提供氢解系统,所述氢解系统包括反应物储器,所述反应物储器连接到反应器,所述储器被配置为限制反应物混合物,所述反应物混合物包含多元醇化合物和碱,其中碱相对于化合物的重量比小于 0.05。系统也包括:反应器,所述反应器同时连接到反应物储器和产物储器;在反应物储器内的反应物混合物,所述反应混合物包含多元醇化合物和碱;在产物储器内的产物混合物,所述产物储器容纳氢解的多元醇化合物和有机酸的盐,并且其中碱的摩尔数基本上等于盐或有机酸的摩尔数。

[0010] 附图简述

[0011] 以下通过参考下列附图对本公开内容的实施方案进行描述。

[0012] 图 1 是根据本公开内容的一个实施方案的化学生产系统的一部分。

[0013] 图 2 是利用根据一个实施方案所述的过程和方法而获得的数据的图示。

[0014] 图 3 是利用根据一个实施方案所述过程和方法而获得的数据的图示。

[0015] 图 4 是利用根据一个实施方案所述过程和方法而获得的数据的图示。

[0016] 图 5 是利用根据一个实施方案所述过程和方法而获得的数据的图示。

[0017] 图 6 是利用根据一个实施方案所述过程和方法而获得的数据的图示。

[0018] 图 7 是利用根据一个实施方案所述过程和方法而获得的数据的图示。

[0019] 图 8 是根据本公开内容的一个实施方案的化学生产系统。

[0020] 发明描述

[0021] 参考图 1-8 对化学生产方法和系统进行描述。首先参考图 1, 显示了化学生产系统 10 的一部分, 其包括容纳催化剂 14 的反应器 12。可以将反应器 12 配置为与反应物流 16 和产物流 18 流体连通。可以将系统 10 内的反应器 12 配置为串联型 (in-line) 反应器, 但是本公开内容不限于此。例如, 可以在系统 10 内使用其它反应器。任何适于在适宜的温度、压力、溶剂和接触时间的条件下使用的反应器可以促进化学过程。反应器实例包括但不限于: 滴流床、泡罩塔反应器和连续搅拌釜。

[0022] 可以从配置为容纳多元醇化合物的储器接收连接到反应器 12 的反应物流 16。例如, 可以在含有多达 90% 水的水溶液中包含此多元醇化合物。根据实例实施方式, 反应物流 16 可以含有多达 55% 水和 / 或约 45% 多元醇化合物。根据其它实施方式, 流 16 可以含有在 20% 至 40% 之间的多元醇化合物 (polyhydric compound) 和碱。所述碱可以为流的约 2%。方法的实例实施方式为流提供具有碱相对于多元醇化合物的重量比。该重量比可以小于 0.05、或在 0.01 至 0.05 之间、或在 0.025 至 0.05 之间、或从 0.01 至 0.025。根据实例实施方式, 反应物流 16 不含碱性化合物。

[0023] 根据实例实施方式, 可以将反应物流、反应器内容物、和 / 或产物流以及与反应物和 / 或产物流相关的储器保持在中性或酸性的 pH。中性可以为由在体系中 H^+ 的表观浓度基本上等于 OH^- 的表观浓度表征的系统条件。酸性可以为由在体系中 H^+ 的表观浓度高于 OH^- 的表观浓度表征的系统条件。碱性可以为由在体系中 H^+ 的表观浓度低于 OH^- 的表观浓度表征的系统条件。

[0024] 为了确定这些系统的特征, 应理解的是对于许多体系, 7.0 的 pH 值可能不代表中性溶液, 因为例如, pH 值可以基于溶液的温度、溶液中的化合物的溶剂效应和参与化合物的相对离子活度而变化。然而, 本公开内容的基本含水的体系可以具有反应物流 16 的 pH, 其可以低于或等于 7.0。其它体系, 例如基本有机的体系, 比如高级多元醇化合物体系可以被视为中性, 虽然具有高于 7.0 的 pH 测量值。

[0025] 根据实例实施方式, 多元醇化合物可以包含 n 个羟基, n 为 2 至 6 个羟基或 2 至 3 个羟基。例如, 多元醇化合物可以为含氧有机化合物比如 C-3 三醇。多元醇化合物也可以包括但不限于甘油和 / 或山梨糖醇。

[0026] 反应物流 16 可以包括用于系统的原料。这样的原料可以包括但不限于糖、糖醇、甘油、乳酸盐或乳酸。糖可以包括含有 6 碳链的糖, 比如葡萄糖、半乳糖、麦芽糖、乳糖、蔗糖、阿洛糖、阿卓糖、甘露糖、古洛糖、艾杜糖和塔罗糖 (在此被称为“6 碳糖”)。另一组糖为含有 5 碳链的糖, 比如核糖、阿拉伯糖、木糖和来苏糖 (在此被称为“5 碳糖”)。例如, 糖醇可以包括木糖醇和或山梨糖醇等。

[0027] 原料可以为纯材料、提纯的混合物或原材料比如发酵液。一些原料是可商购的。一些原料可以作为其它工艺比如玉米加工的副产物获得。实际上, 本发明的另一个优点是, 在

一些实施方案中,所述方法可以使用否则将被作为废物处置的材料。原料也可以为作为更大工艺的一部分或在相同工艺中形成的中间产物(比如在氢化糖的初始期产生的糖醇)。对于一些生物基的材料,将该材料过滤和/或使它们通过一个或多个离子交换柱可能是适宜的。

[0028] 原料可以包含水或非水溶剂。非水溶剂可以包括甲醇、乙醇、乙二醇、丙二醇、正丙醇和异丙醇。水可能是适宜的,因为其无毒性以及在发酵工艺中的流行。本发明的方法具有广泛的应用性,并且,在一些实施方案中,原料可以包含蛋白质和其它材料。原料含有 20 至 60 重量%的反应物以及基本上由溶剂组成的余量。

[0029] 反应物流 16 可以包含还原剂,例如 H_2 。根据实例实施方式,在反应物流 16 内,还原剂相对于多元醇化合物的摩尔百分数可以为多元醇化合物的至少约 35%。反应物流 16 可以与反应器 12 流体连通,并因此可以使反应物流 16 暴露于反应器 12 内的催化剂 14。虽然表示为单个导管,但反应物流 16 可以被配置为全部都与反应器 12 流体联通的多个导管。例如,可以将上述反应物流 16 的实例组分中的每一个(即,多元醇化合物、水和/或还原剂)通过其自身的导管或与来自另外导管的其它组分结合提供给反应器 12。

[0030] 反应器 12 内的催化剂 14 可以为氢解催化剂。根据实例实施方式,此催化剂可以包含 Ru。催化剂 14 也可以包含 Ru、Zn、Cd、S、Te、Cu、Re 和 Sn 中的一种或多种。例如,催化剂 14 也可以包含碳。在反应器 12 中,作为在反应器内的组合,可以将催化剂 14 视为固相并且可以将反应物流 16 视为液相。固相可以包含催化剂并且液相可以包含反应物。例如,反应物流 16 可以组成反应器 12 内的大部分液相。液相的 pH 可以低于 7.0,并且在此反应器内的固相可以包含 Ru、Zn、Cd、S、Te、Cu、Re 和 Sn 中的一种或多种。

[0031] 根据实例实施方式,反应器 12 内的固相可以包括 Ru 组合物。可以用 Zn、Zu、Cd、S、Te、Cu 和/或 Sn 中的一种或多种助催化此 Ru 组合物。此 Ru 组合物也可以包含碳。作为实例,Ru 组合物可以包含至少约 5% (重量/重量) Ru。Ru 组合物也可以包含约 0.1% (重量/重量) 至约 1% (重量/重量) 助催化剂比如上述的那些。可以将系统 10 配置为将反应物混合物 16 暴露于催化剂 14,同时保持反应器 12 的内容物的 pH 低于 7.0。

[0032] 催化剂优选通过初湿浸渍技术 (incipient wetness impregnation techniques) 制备。可以购买或通过已知方法制备多孔载体。制备或获得催化金属前体。例如,可以通过将金属化合物溶解在水或酸中或购买在溶液中的前体制备前体。前体可以是阳离子或阴离子的形式。对于镍的典型的前体可以为溶解在水中的硝酸镍。对于钌的典型的前体可以为氯化钌。对于铈的典型的前体可以为高铈酸。每种前体材料可以为液体或固体形式;这些粒子也可以含有其它组分比如卤化物、阳离子、阴离子等。在一些实施方案中,可以避免有机溶剂,并且可以仅在水中制备前体浸渍溶液。用于制备前体溶液的条件可以取决于金属和可用配体的类型。在粒子载体比如活性炭粉末的情况下,可以将载体和前体组合物混合在分散体中。可以不用气相沉积层覆盖载体,并且制备催化剂的方法可以不具有任何气相沉积步骤。可以在沉积金属氧化物之后或同时沉积催化剂金属。可以以单步或通过多步浸渍方法将催化剂金属组分浸渍到载体中。根据一种实施的方法,可以在单一的溶液中制备用于催化剂组分的前体,所述溶液在体积上等于多孔载体将吸收而填充所有孔容的溶剂的测得量的体积。可以将此溶液加到干燥的载体中以便其被载体吸收并填充可用孔容。可以随后将载体真空干燥,以便移除溶剂并留下催化金属前体以覆盖载体的表面。随后的还

原可以将催化材料还原为其金属态或另一种氧化态,并且可以将金属与用于使金属可溶的它的阴离子或阳离子解离。可以在使用前将催化剂还原。

[0033] 根据实例实施方式,催化剂 14 可以包含 Ni 和 Re 之一或两者。经由导管 16,可以将催化剂 14 暴露于还原剂。实例还原剂包括 H_2 。可以在没有多元醇化合物比如甘油的存在下将催化剂 14 暴露于此还原剂。根据实例实施方式,可以在将储器内的催化剂 14 保持在低于约 $350^\circ C$ 的同时,将催化剂暴露于此还原剂。当催化剂包含 Ni 和 / 或 Re 时,可以在暴露过程中将催化剂的温度保持在低于 $290^\circ C$ 。根据实例实施方式,催化剂可以包含至少约 5% (重量 / 重量) Ni。例如,可以将其余的催化剂以固体形式提供在载体材料上,选择所述载体材料以在预期的反应条件下耐分解。这样的载体材料可以包括高表面积氧化物载体。碳、锆和钛 (特别是金红石形式) 可以是优选的,因为它们在水热条件 (在高于 $100^\circ C$ 和一个大气压条件下的水溶液) 下的稳定性。载体也可以由混合或层状的材料形成。例如,在一些优选实施方案中,载体是具有混合有催化剂金属的氧化锆或锆的表面层的碳。在此载体材料中,根据实例实施方式,0.7% (重量 / 重量) Re 可以为其中一部分。根据实例实施方式,催化剂可以包含约 0.7% (重量 / 重量) 至约 2.5% (重量 / 重量) 之间的 Re。

[0034] 根据实例实施方式,催化剂制备可以包括:在将催化剂保持在 $265^\circ C$ 至 $320^\circ C$ 之间的温度的同时,将催化剂 14 暴露于还原气氛。可以随后通过将催化剂暴露于大气而将其钝化,这样的暴露发生于,例如在将催化剂从还原设备转移至反应器设备的过程中。可以随后在还原剂的存在下将催化剂 14 去钝化,同时将催化剂保持在低于 $320^\circ C$ 的温度。根据实例实施方式,当催化剂包含 Ni 和 Re 之一或两者时,在将催化剂暴露于还原气氛的过程中,可以将催化剂保持在约 $290^\circ C$ 至约 $320^\circ C$ 的温度。催化剂的去钝化可以包括将催化剂的温度从第一温度升高至低于 $320^\circ C$ 的温度。此升高可以以小于约 $2^\circ C / \text{分钟}$ 的速率和 / 或以小于约 $1.5^\circ C / \text{分钟}$ 的速率进行。在此升高过程中的还原气氛或试剂可以包括 H_2 和 / 或 N_2 之一或两者。根据实例实施方式,还原剂可以为至少约 5% (v/v) H_2 。

[0035] 根据其它的实施方案,催化剂可以包含 Co、Pd 和 / 或 Re 中的一种或两种。在此催化剂体系中,去钝化可以包括将催化剂温度从第一温度升高至低于 $210^\circ C$ 的温度。此催化剂的此升高可以包括以小于 $1.5^\circ C / \text{分钟}$ 的速率将温度升高至低于 $210^\circ C$ 的温度。

[0036] 根据实例实施方式,将催化剂暴露于还原剂可以包括将温度从第一温度如环境温度以小于约 $1.5^\circ C / \text{分钟}$ 的速率升高至至少约 $210^\circ C$ 。根据其它实施方式,所述暴露可以包括将催化剂的温度从第一温度以小于约 $1.5^\circ C / \text{分钟}$ 的速率升高至至少约 $290^\circ C$ 的温度。每次可以将催化剂保持在约 $265^\circ C$ 至约 $290^\circ C$ 的温度若干小时。

[0037] 根据其它的实例实施方式,催化剂可以包含 Co、Pd 和 Re 中的一种或多种。在储器 12 内,在将催化剂暴露于还原剂的同时,可以将催化剂保持在约 $260^\circ C$ 至约 $350^\circ C$ 之间。根据其它的实施方式,可以将催化剂的温度保持在约 $290^\circ C$ 至约 $350^\circ C$ 之间。例如,在这些体系中,还原剂可以包括在相对惰性的物质比如氮中的 H_2 ,并且还原剂可以包含至少约 4% (v/v) H_2 。

[0038] 例如,催化剂 14 可以为随后变得钝化的预先活化的催化剂,并且可以在起反应器作用的储器 12 内提供此钝化的催化剂。根据实例实施方式,可以将钝化的催化剂暴露于还原剂,同时将催化剂保持在低于约 $290^\circ C$ 的温度。

[0039] 在将反应物流 16 暴露于催化剂 14 的过程中,可以将反应器 12 保持在至少 $190^\circ C$

的温度和 / 或至少约 1200psi 的压力。

[0040] 根据一个实例,可以使用在本文中描述的系统进行甘油氢解。可以在碳上制备助催化的 Ru 组合物催化剂并且用助催化剂助催化,所述助催化剂为 Zn、Au、Cd、Se、Te、Cu 和 Sn 中的一种或多种。可以将催化剂制备为 5% (重量 / 重量) Ru 与 0.1、0.5 和 1% (重量 / 重量) 助催化剂。用于催化剂的载体可以为 Norit ROX 0.8 碳挤出物。也可以使用 Ni-Re 和 Ni-Fe 基催化剂。反应器进料可以为在水中的 10% (重量 / 重量) 甘油。可以从反应器进料中排除碱。反应可以采用 850rpm 的搅拌速率,在 200°C、低于 1200psi 氢,在分批条件下进行 4 小时。催化剂组合物比如在 C 上的 5% Ru-1% Cd 可以提供 63% (64%) 转化率,其中丙二醇选择性为 72% (64%) 并且摩尔平衡为 86% (82%) (括号中的数据表示来自催化剂重复运转的数据)。Zn 催化剂体系比如在 C 上的 5% Ru-1% Zn 可以提供具有 34% 选择性和 61% 质量平衡的 66% 转化率。下表 1 提供使用本公开内容的系统和方法可以获得的实例数据。

[0041] 表 1 :中性氢解

[0042]

系统条件	A	B	C
F76 5%Ru+1%Cd, 58959-85-1			
运转时数		216: 28: 00	404: 38: 00
催化剂床温度(°C)	190	190	210
系统压力	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	25	25
甘油进料浓度(重量%)	44.95	44.95	44.95
甘油源	ADM	ADM	ADM
NaOH 进料浓度(重量%)	0.00	00.00	0.00
H ₂ /甘油摩尔进料比	5	5	5
H ₂ 流率(SCCM)	252	252	454
%重量回收率		92.12	97.76
%碳回收率		98.67	100.55
甘油转化率(以差值计)		0.13	0.31
LHSV(cc 进料/cc 催化剂/h)		0.83	0.83
WHSV(g/甘油/g 催化剂/h)		0.85	0.85
空时收率(g PG/cc 催化剂/h)		0.04	0.11
选择性			
PG C 摩尔选择性		0.990	0.991
乳酸盐摩尔选择性		0.000	0.000
EG C 摩尔选择性		0.010	0.009
甲醇 C.摩尔选择性		0.000	0.000
乙醇 C.摩尔选择性		0.000	0.000
丙醇(1&2)C 摩尔选择性		0.0000	0.00000
总结			
记录运转编号		F76-6	F76-11
运转时数:		216: 28: 00	404: 38: 00
甘油转化率(以差值计)		0.133	0.311
PG C 摩尔选择性		0.990	0.991
乳酸盐 C 摩尔选择性		0.000	0.000
EG C 摩尔选择性		0.010	0.009
甲醇 C 摩尔选择性		0.000	0.000
乙醇 C.摩尔选择性		0.000	0.000
丙醇(1&2)C 摩尔选择性		0.00000	0.00000
产物溶液 pH		0.00	0.00

[0043] 在图 1 中描述的系统内,反应物流 16 可以限制反应物混合物。此混合物可以包含多元醇化合物和碱。在此混合物中的碱可以占混合物的少于 2.1% (重量/重量)。根据

实例构型,此反应物混合物可以包含少于约 40% (重量/重量)的多元醇化合物。当使用反应混合物中的这些碱浓度实施时,催化剂可以包含 Re、Co、Pd 和 / 或 Ni 中的一种或多种。根据实例实施方式,催化剂可以包含 Re、Pd 和 Co 中的一种或多种。在这些实施方式的情况下,催化剂可以包含至少约 2.5% (重量/重量)Co。催化剂也可以包含至少约 0.5% (重量/重量)Pd。催化剂也可以包含至少约 0.5% (重量/重量)Pd。催化剂也可以包含至少约 2.5% (重量/重量)Re。

[0044] 在这些反应物混合物条件下,例如,可以将反应器配置为将催化剂温度保持在约 180°C 至 210°C 之间。

[0045] 根据其它的实施方式,催化剂可以包含 Re 和 Ni。在这些催化剂体系中,催化剂可以包含至少约 1% (重量/重量)Re。催化剂也可以包含至少约 5% (重量/重量)Ni。

[0046] 根据实例实施方式,可以利用此系统通过提供包含多元醇化合物和碱的反应物混合物进行氢解过程,其中所述碱占反应物混合物的少于约 2.1% (重量/重量)。可以将反应物混合物暴露于催化剂以至少部分地氢解多元醇化合物的一部分。根据实例实施方式,在混合物中的碱可以占反应物混合物的约 0.5% (重量/重量)至约 2.1% (重量/重量)或者反应物混合物的少于约 1% (重量/重量)。根据其它的实施方式,碱可以占反应物混合物的约 0.5% (重量/重量)至约 1% (重量/重量)。根据其它实施方案,方法可以包括:在将混合物暴露于催化剂之前,在低于约 210°C 的温度将催化剂在还原气氛的存在下去钝化。

[0047] 实施例 1 :Co/Pd/Re 催化剂。

[0048] 可以将 30 立方厘米的还原的 / 钝化的催化剂填装在下流式滴流床反应器中。可以通过以 2°C / 分钟将反应器的温度升高至 325°C 来活化催化剂。在升温 (ramp) 过程中,可以使 10% H₂在 N₂中的气体混合物以 250sccm 通过催化剂。一旦达到温度,就可以将气体混合物中的 H₂浓度提高至 100% 并且可以将该温度保持 2 小时。可以将反应器温度降低至 190°C,并且可以将气体流率增加至 450sccm,以及将压力升高至 1200psig。可以以 1.7LHSV (40mL/分钟)的速率开始甘油进料。使用的初始甘油原料可以为在水中的 40% (重量/重量)甘油和 2.1% (重量/重量)NaOH。可以将原料中的碱浓度降低至 1% (重量/重量)。可以使用这些反应物混合物条件运转三种温度 (200、190、180°C) 和三种空速 (1.7、1.2、0.8h⁻¹)。随后可以将碱浓度降低至 0.5% (重量/重量)并且重复上述测试。结果显示在表 2 和 3 中,同时数据图示在图 2-4 中。

[0049] 实施例 2 :Ni/Re 催化剂。

[0050] 可以将 30 立方厘米的还原的 / 钝化的催化剂填装在下流式滴流床反应器中。可以通过以 1.5°C / 分钟将反应器的温度升高至 210°C 来活化催化剂。在升温过程中可以使 10% H₂在 N₂中的气体混合物以 250sccm 通过催化剂。一旦达到温度,就可以将气体混合物中的 H₂浓度提高至 100% 并且可以将该温度保持 2 小时。可以将反应器温度降低至 190°C,可以将气体流率增加至 450sccm,并且将压力升高至 1200psig。可以用包括在水中的 40% (重量/重量)甘油和 2.1% (重量/重量)NaOH 的初始甘油进料,以 1.7LHSV (40mL/分钟)的速率开始甘油进料。可以将原料中的碱浓度降低至 1% (重量/重量)。可以使用相同的催化剂 / 反应物混合物体系评价三种温度 (200、190、180°C) 和三种空速 (1.7、1.2、0.8h⁻¹)。随后可以将碱浓度降低至 0.5% (重量/重量)并且重复上述测试。结果显示在

表 4 和 5 中,同时数据图示在图 5-6 中。

[0051] 实施例 3 :4.9% Ni,0.7% Re

[0052] 可以将 30 立方厘米的还原的 / 钝化的催化剂 (4.9% Ni,0.7% Re) 填装在下流式滴流床反应器中。反应器温度、气体流率、压力、甘油原料等以及结果显示在表 6 中,同时数据图示在图 7 中。

[0053]

表 2. 在 1 %NaOH 时的数据

系统条件	F59-28	F59-29	F59-30	F59-30B	F59-31	F59-32	F59-33	F59-34
运转时数	1050.4	1120.9	1169.6	1174.9	1193.1	1217.4	1267.3	1279.8
ADM 进料运转时数	<500							
催化剂床温度(°C)	190	190	180	180	190	180	180	190
系统压力	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	50	25	25	35	50	35	25
甘油进料浓度(重量%)	37.11	39.08	39.08	39.08	39.08	39.08	40.03	40.03
甘油源	ADM-IE	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔
NaOH 进料浓度(重量%)	2.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H2/甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5	5
H2 流率(SCCM)	454	454	227	227	318	454	318	227
%重量回收率	99.21	98.26	91.58	98.38	98.13	97.56	94.59	99.22
%碳回收率	98.86	96.78	92.08	98.65	94.43	98.76	94.50	96.92
甘油转化率(以差值计)	0.948	0.844	0.809	0.793	0.892	0.649	0.752	0.942
选择性								
PG C 摩尔选择性	0.913	0.940	0.958	0.957	0.938	0.955	0.958	0.939
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.026	0.016	0.012	0.012	0.015	0.012	0.012	0.017
EG C 摩尔选择性	0.033	0.031	0.024	0.024	0.030	0.024	0.024	0.030
甲醇 C 摩尔选择性	0.018	0.009	0.006	0.006	0.011	0.004	0.005	0.010
乙醇 C 摩尔选择性	0.005	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002
产物溶液 pH	12.38	12.24	11.81	11.81	11.51	11.79	12.10	11.88

50、35 和 25 ml/h 的液体进料速率对应于 1.7、1.2 和 0.8 h⁻¹ 的 LHSV。

表 3. 在 0.5 %NaOH 时的数据

系统条件	F59-39	F59-40	F59-41	F59-42	F59-43	F59-44	F59-45	F59-46	F59-47
运转时数	1529.4	1536.6	1557.1	1625.7	1648.9	1657.7	1699.3	1722.1	1793.7
ADM 进料运转时数									
催化剂床温度(°C)	190	200	200	180	180	190	190	200	180
系统压力	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	25	50	25	50	25	35	35	35
甘油进料浓度(重量%)	39.287	39.287	39.287	39.287	39.287	39.287	39.287	39.237	39.237
甘油源	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔
NaOH 进料浓度(重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H2/甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H2 流率(SCCM)	454	227	454	227	454	227	318	318	318
分析									
%重量回收率	98.3	98.7	98.7	98.5	98.4	98.9	98.4	98.8	97.4
%碳回收率	97.0	95.1	92.8	98.4	98.4	96.6	96.4	96.3	97.0
甘油转化率	0.69	0.94	0.83	0.66	0.46	0.86	0.79	0.89	0.56
选择性									
PG C 摩尔选择性	0.951	0.933	0.927	0.945	0.965	0.949	0.969	0.929	0.963
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.013	0.018	0.019	0.011	0.010	0.014	0.013	0.018	0.011
EG C 摩尔选择性	0.028	0.033	0.034	0.021	0.020	0.027	0.003	0.034	0.021
甲醇 C 摩尔选择性	0.005	0.008	0.012	0.006	0.000	0.008	0.008	0.012	0.003
乙醇 C 摩尔选择性	0.000	0.000	0.002	0.000	0.004	0.000	0.000	0.001	0.000
丙醇(1&2)C 摩尔选择性					0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
总结信息									
LHSV(h-1)	1.667	0.833	1.667	0.833	1.667	0.833	1.167	1.167	1.167
WHSV(h-1)	1.609	0.805	1.609	0.805	1.609	0.805	1.127	1.125	1.125
空时收率(h-1)	0.834	0.554	0.940	0.402	0.569	0.523	0.677	0.741	0.478
产物溶液 pH	11.31	11.94	11.25	11.97	0.00	11.62	12.03	11.85	12.37

[0055]

表 4. Ni/Re 1 %碱

系统条件	F65-6	F65-7	F65-8	F65-9	F65-10	F65-11	F65-12
运转时数	240.9	311.8	360.3	383.7	407.7	458.0	470.5
催化剂床温度(°C)	190	190	180	190	180	180	190
系统压力	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	50	25	35	50	35	25
甘油进料浓度(重量%)	40.20	39.27	39.27	39.27	39.27	38.51	38.51
甘油源	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔
NaOH 进料浓度(重量%)	2.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
H2/甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5
H2 流率(SCCM)	454	454	227	318	454	318	227
%重量回收率	97.218	96.783	94.221	96.749	98.735	96.574	98.249
%碳回收率	94.184	99.266	97.035	97.289	95.273	100.423	99.639
甘油转化率	0.944	0.733	0.735	0.851	0.578	0.615	0.887
选择性							
PG C 摩尔选择性	0.904	0.933	0.962	0.929	0.965	0.963	0.943
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.026	0.016	0.010	0.015	0.010	0.010	0.014
EG C 摩尔选择性	0.034	0.031	0.023	0.032	0.024	0.023	0.030
甲醇 C 摩尔选择性	0.014	0.015	0.004	0.016	0.000	0.003	0.011
乙醇 C 摩尔选择性	0.008	0.003	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001
产物溶液 pH	12.29	12.37		11.34	11.67	12.22	12.17

[0056]

表 5. 在 0.5% NaOH 负载时的 Ni/Re 数据

系统条件	F68-3	F68-4	F68-5	F68-6	F68-7	F68-8	F68-9	F68-10	F68-11	F68-12	F68-13
运转时数	136.9	184.8	256.6	264.4	284.1	305.0	312.0	335.5	474.2	498.2	
催化剂床温度(°C)	190	190	200	190	200	180	180	200	180	190	
系统压力	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	
液体进料速率(ml/小时)	50	50	25	25	50	50	35	35	25	35	
甘油进料浓度(重量%)	38.01	39.24	39.24	39.24	39.24	39.24	39.24	39.24	39.24	39.24	
甘油源	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔
NaOH 进料浓度(重量%)	2.10	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.05	0.05	
H2/甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
H2 流率(SCCM)	454	454	252	252	454	454	318	318	225	318	
%重量回收率	99.264	96.221	95.522	97.196	96.363	96.754	97.329	98.121	95.066	95.797	
%碳回收率	98.461	94.191	95.698	95.658	115.012	96.666	94.731	95.715	96.889	98.994	
甘油转化率(以差值计)	0.90	0.66	0.91	0.81	0.77	0.45	0.54	0.85	0.63	0.73	
选择性											
PG C 摩尔选择性	0.905	0.939	0.924	0.945	0.926	0.962	0.960	0.924	0.960	0.947	
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.030	0.017	0.017	0.014	0.015	0.013	0.013	0.018	0.012	0.014	
EG C 摩尔选择性	0.033	0.027	0.034	0.028	0.034	0.021	0.022	0.034	0.022	0.028	
甲醇 C 摩尔选择性	0.009	0.008	0.014	0.010	0.013	0.003	0.003	0.017	0.005	0.009	
乙醇 C 摩尔选择性	0.008	0.001	0.003	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	
丙醇(1&2)C 摩尔选择性	0.0050	0.0068	0.0052	0.0023	0.0046	0.0018	0.0020	0.0040	0.0040	0.0040	
总结信息											
LHSV(ml 进料/ml 催化剂/h)	1.667	1.667	0.833	0.833	1.667	1.667	1.167	1.167	0.833	1.167	
WHSV(g 甘油/g 催化剂/h)	1.660	1.714	0.857	0.857	1.714	1.714	1.200	1.200	0.857	1.200	
STY(g PG/g 催化剂/h)	0.341	0.340	0.241	0.220	0.516	0.243	0.200	0.317	0.175	0.288	

[0057]

表 6. F64: 4.9% Ni, 0.7% Re; 190°C、1200 psig H₂、40 重量%甘油、2.1% NaOH

系统条件	F64-1	F64-2	F64-3	F64-4	F64-5	F64-6	F64-7	F64-8	F64-9	F64-10	F64-11	F64-12	F64-13
运转时数	16.5	70.7	114.0	143.6	190	190	190	190	190	190	190	190	190
催化剂床温度(°C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
系统压力	1200	1200	1240	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	50	50	50	50	50	55	35	35	35	35	35	35
甘油进料浓度(重量%)	39.90	39.9	39.96	39.96	37.31	36.74	36.74	36.74	36.74	36.74	35.10	35.10	35.10
甘油源	费歇尔	费歇尔	费歇尔	费歇尔	ADM-3	ADM-3	ADM-4A	ADM-4A	ADM-4A	ADM-4A	ADM-5A	ADM-5A	ADM-5A
NaOH 进料浓度(重量%)	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
H ₂ /甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H ₂ 流量(SCCM)	450	450	450	450	450	450	315	315	315	315	315	315	315
%重量回收率	97.07	97.19	91.46	98.90	95.39	97.12	95.38	93.86	95.72	94.65	94.80	93.67	94.15
%碳回收率	88.59	95.75	87.46	95.15	99.10	97.55	96.24	94.31	95.19	93.49	94.55	92.90	93.30
甘油转化率(以差值计)	0.89	0.86	0.86	0.85	0.81	0.81	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.87	0.88
选择性													
PG C 摩尔选择性	0.92	0.93	0.93	0.93	0.92	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.94	0.93
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
EG C 摩尔选择性	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
甲醇 C 摩尔选择性	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
乙醇 C 摩尔选择性	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
产物溶液 pH	12.54	11.88	12.72	12.18	11.92	12.93	13.15	13.06	13.22	12.78	13.29	11.85	11.99

[0058] 参考图 2, 作为系统的另一个实例, 用反应器 22 和连接到产物储器 16 的反应物储器 24 表示系统 20。系统 20 是用于与化学过程关联的实例下流式滴流床反应器。例如, 系

统 20 可以具有在反应物储器 24 内的反应物混合物,反应物混合物可以包括多元醇化合物和碱。例如,在系统应用过程中,产物混合物可以在产物储器 16 内,产物储器可以容纳氢解的多元醇化合物和有机酸的盐。可以将系统 20 配置为提供:对有机酸和有机酸的盐的碳摩尔选择性低于 2% 并且对氢解的多元醇化合物的摩尔选择性为至少 30%。

[0059] 作为一个实例,多元醇化合物可以为甘油并且有机酸的盐中的至少一种包括乳酸盐,并且碱包含 Na 和 / 或 K,比如 NaOH 或 KOH。乳酸盐相对于碱的摩尔比率可以为约 1,并且 / 或在反应物混合物中碱相对于多元醇化合物的重量比低于 0.05。

[0060] 根据实例实施方式,提供方法:所述方法用于操作反应器,用于在微碱性、中性或酸性的 pH 氢解多元醇化合物,以便抑制通常在碱性条件下形成的有机酸的盐的形成。实例实施方式,例如在甘油至丙二醇的转化中,可以通过几乎消除作为已知副产物的乳酸盐、甲酸盐、甘油酸盐和甘醇酸盐的形成实现对所需化合物的高选择性。

[0061] 根据实例实施方式,本公开内容提供了通过应用在所选用于现有技术的多重反应的条件下是活性的催化剂而将多重反应步骤在单一反应中进行的方法。

[0062] 这具有更广泛的应用,因为从对多元醇氢解这样的应用所得的产物流将包含实际上可忽略量的现有文献中已报道的有机酸或有机酸盐。不仅可以将此应用扩展到以甘油作为原料,也可以预期其停止酸盐副产物从其它化合物比如山梨糖醇、木糖醇和阿糖醇向更高价值的多羟基化合物的转化中的形成。也可以将此应用扩展到在此反应的过程中包括其它催化剂,所述的催化剂被发现在中性和酸性条件下同时活性并稳定的。

[0063] 作为一个实例并参考下表 7。在低至无碱条件下,可以有效地实现氢解,原因是在系统使用已对含有作为碱的氢氧化钠的进料预先动转的中性原料后,可以将有机酸盐副产物基本上消除至分析检测不到。与报道的产生自具有显著碱的原料的反应产物的样品中对乳酸盐 1% 至 4% 碳摩尔选择性相比,转化率 31% 同时对乳酸盐的选择性几乎没有至不可检测。

[0064] 由于调节 pH 从低于通常报道一直降到中性和酸性,氢解产物流可以从几乎没有至具有未被检测到的水平的有机酸或有机酸盐副产物。

[0065]

表 7: 低酸

系统条件	F76-1	F76-2	F76-3	F76-4	F76-G3	F76-6	F76-7	F76-8	F76-9	F76-10	F76-11
F76.5%Ru+1%Cd, 58959-85-1					非优化的取样 见 HPLC 文件夹						
运转时数	43:58:00	68:49:00	92:57:00	123:05:00		216:28:00	260:34:00	284:12:00	308:11:00	380:35:00	404:38:00
催化剂床温度(C)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	185	210
系统压力	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
液体进料速率(ml/小时)	50	50	50	25	50	25	50	35	50	50	25
甘油进料浓度(重量%)	35.71	35.71	43.58	43.58	44.95	44.95	35.52	35.52	35.71	35.69	44.95
甘油源	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM	ADM
NaOH 进料浓度(重量%)	2.10	2.10	0.50	0.50	0.00	0.00	1.00	1.00	2.10	2.10	0.00
H2/甘油摩尔进料比	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
H2 流量(SCCM)	450	450	450	252	252	252	454	252	454	454	454
%重量回收率	97.44	97.94	97.05	98.98		92.12	96.81	96.49	98.62	98.38	97.76
%碳回收率	96.46	94.70	99.02	99.58		98.67	95.64	96.18	96.51	96.10	100.55
甘油转化率(以差值计)	0.97	0.98	0.61	0.73		0.13	0.86	0.91	0.94	0.96	0.31
LHSV(cc 进料/cc 催化剂/h)	1.67	1.67	1.67	0.83		0.83	1.67	1.17	1.67	1.67	0.83
WHSV(g 甘油/g 催化剂/h)	1.35	1.35	1.65	0.83		0.85	1.35	0.94	1.35	1.35	0.85
空时收率(g PG/cc 催化剂/h)	0.47	0.47	0.39	0.23		0.04	0.42	0.31	0.46	0.47	0.11
选择性											
PG C 摩尔选择性	0.907	0.920	0.964	0.963		0.990	0.947	0.941	0.915	0.928	0.991
乳酸盐 C 摩尔选择性	0.029	0.031	0.007	0.008		0.000	0.020	0.021	0.040	0.036	0.000
EG C 摩尔选择性	0.021	0.020	0.016	0.015		0.010	0.017	0.016	0.016	0.015	0.009
甲酸盐 C 摩尔选择性	0.012	0.011	0.006	0.005		0.000	0.006	0.006	0.008	0.007	0.000
甘油酸盐 C 摩尔选择性	0.004	0.003	0.003	0.004		0.000	0.006	0.006	0.006	0.007	0.000
甲醇 C 摩尔选择性	0.006	0.000	0.000	0.000		0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
乙醇 C 摩尔选择性	0.013	0.012	0.003	0.004		0.000	0.004	0.005	0.008	0.004	0.000
丙醇(1&2)C 摩尔选择性	0.003	0.002	0.001	0.001		0.000	0.001	0.001	0.003	0.001	0.000

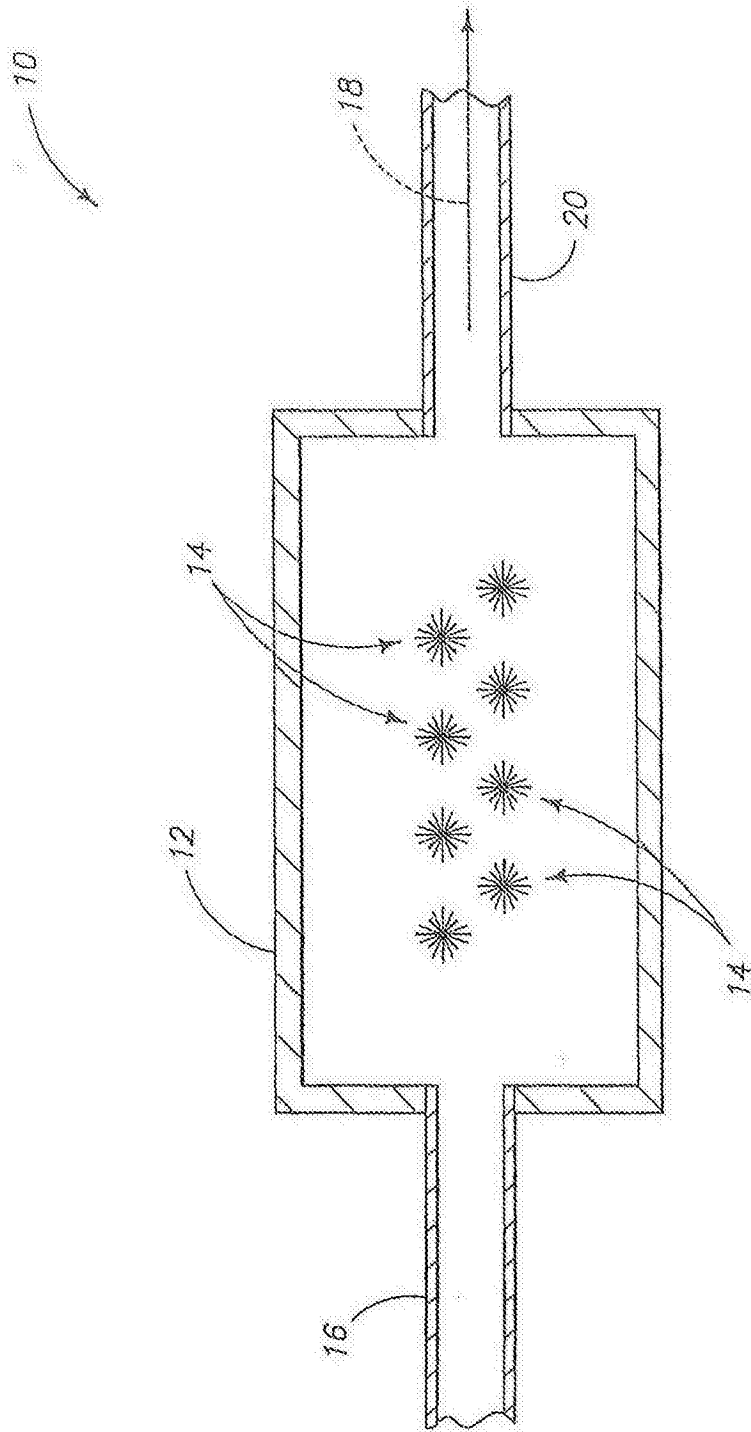


图 1

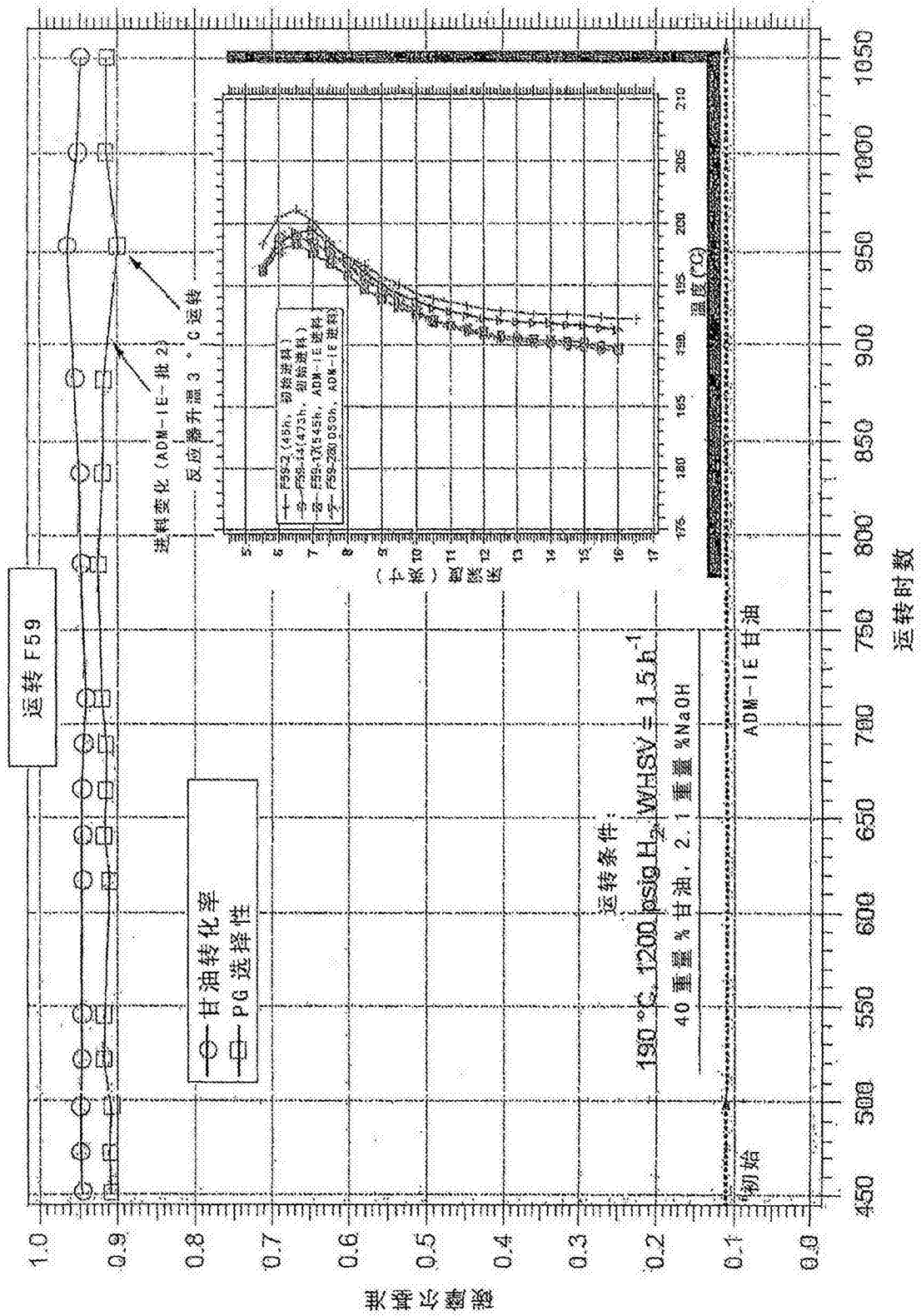


图 2

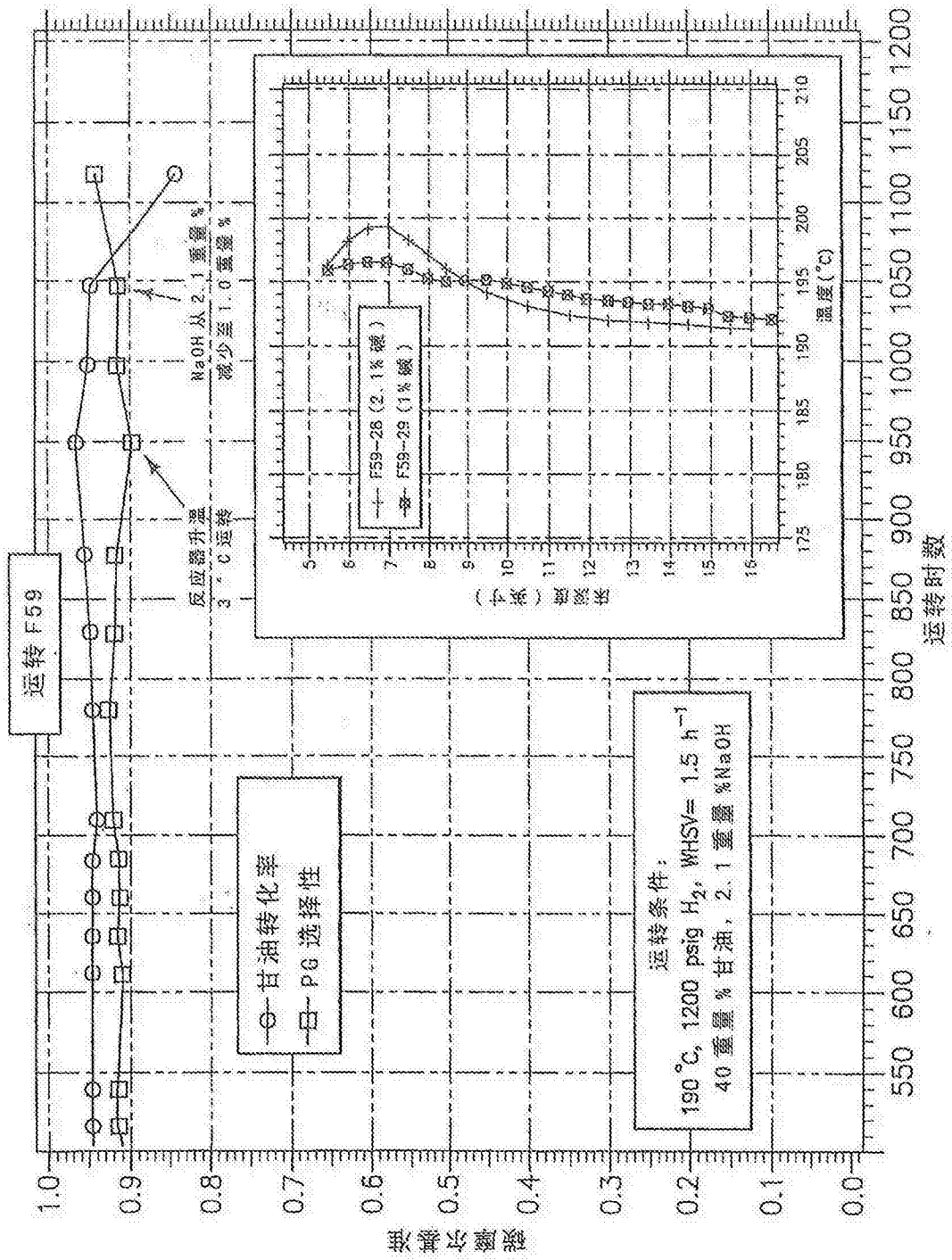


图 3

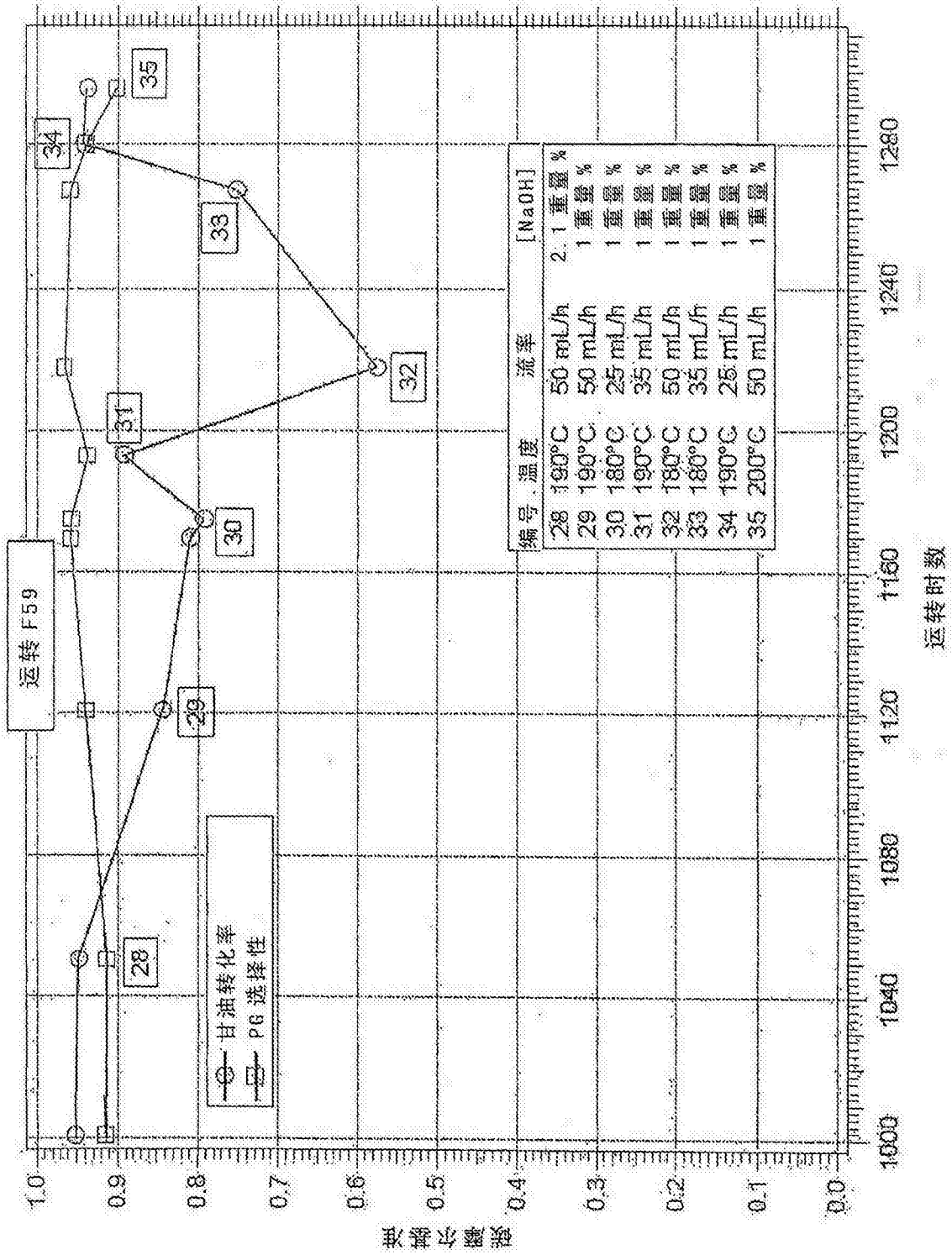


图 4

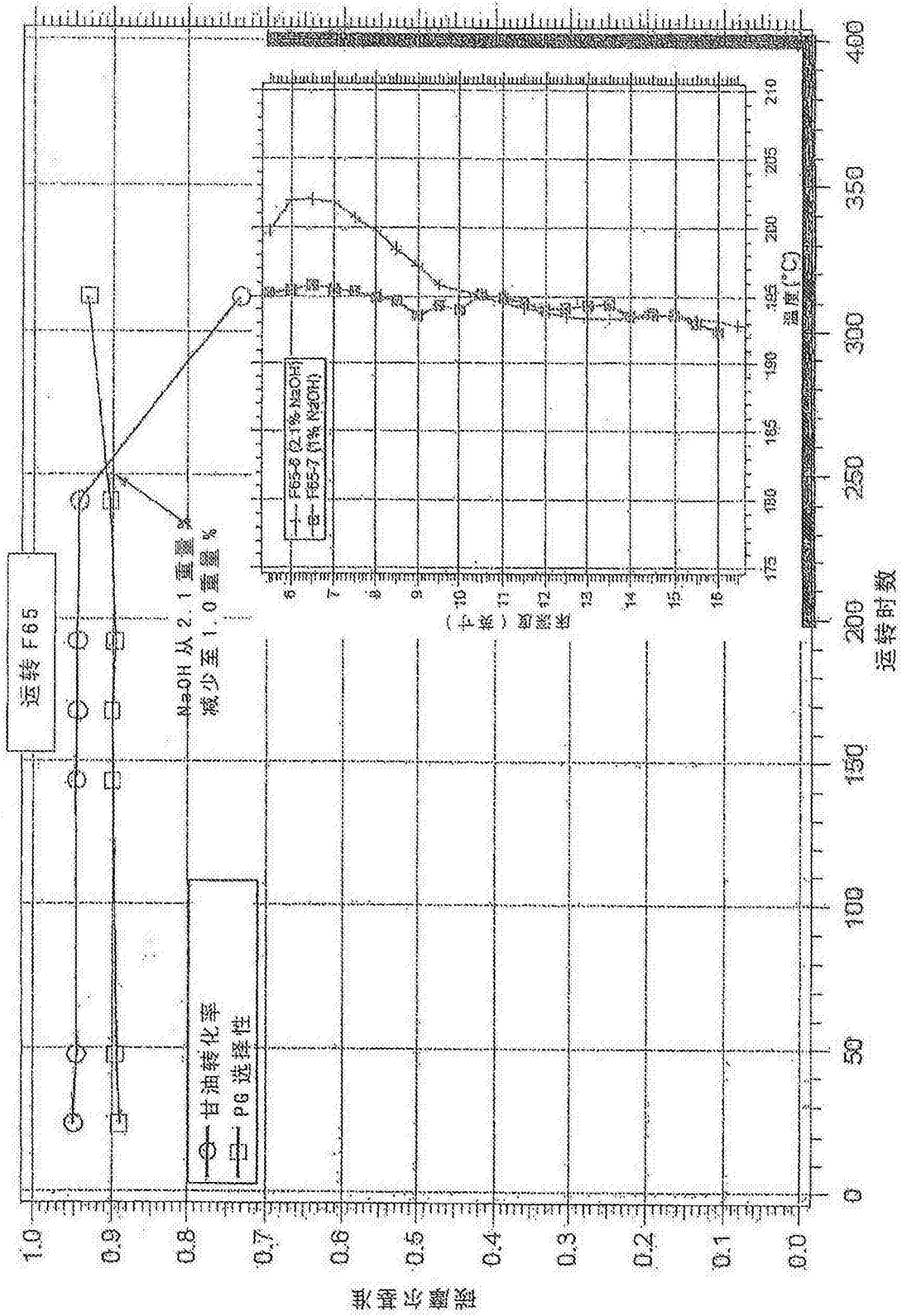


图 5

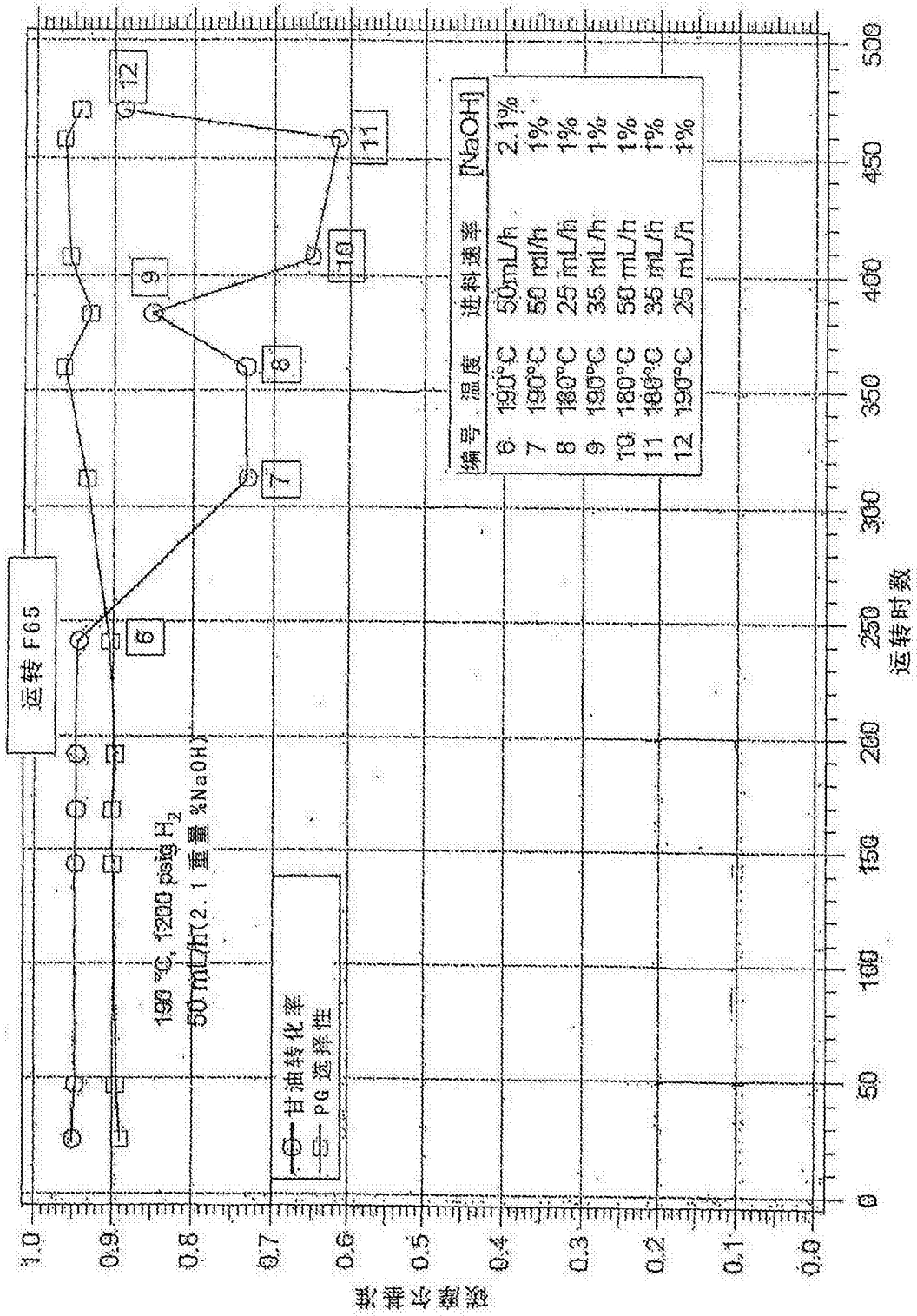


图 6

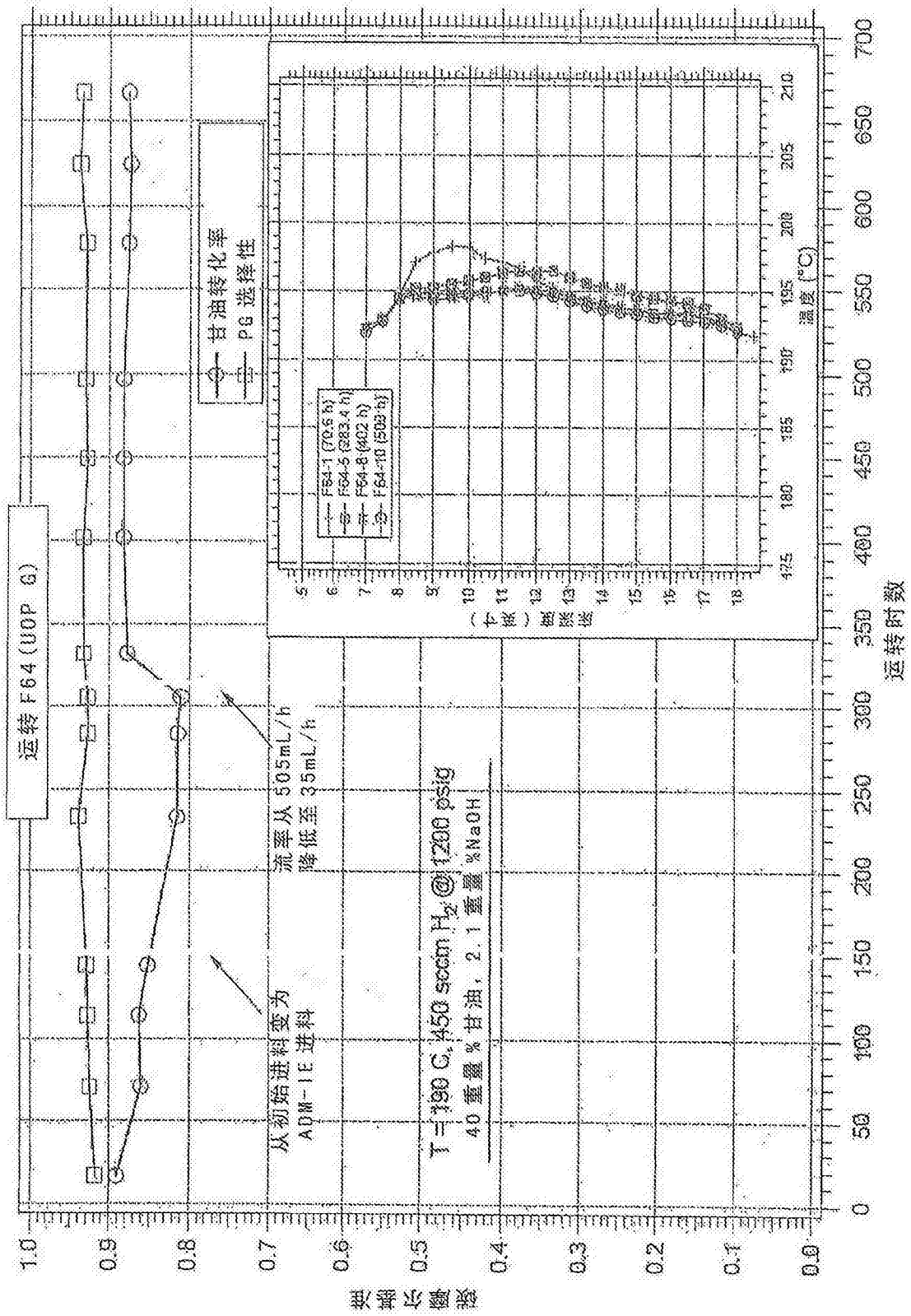


图 7

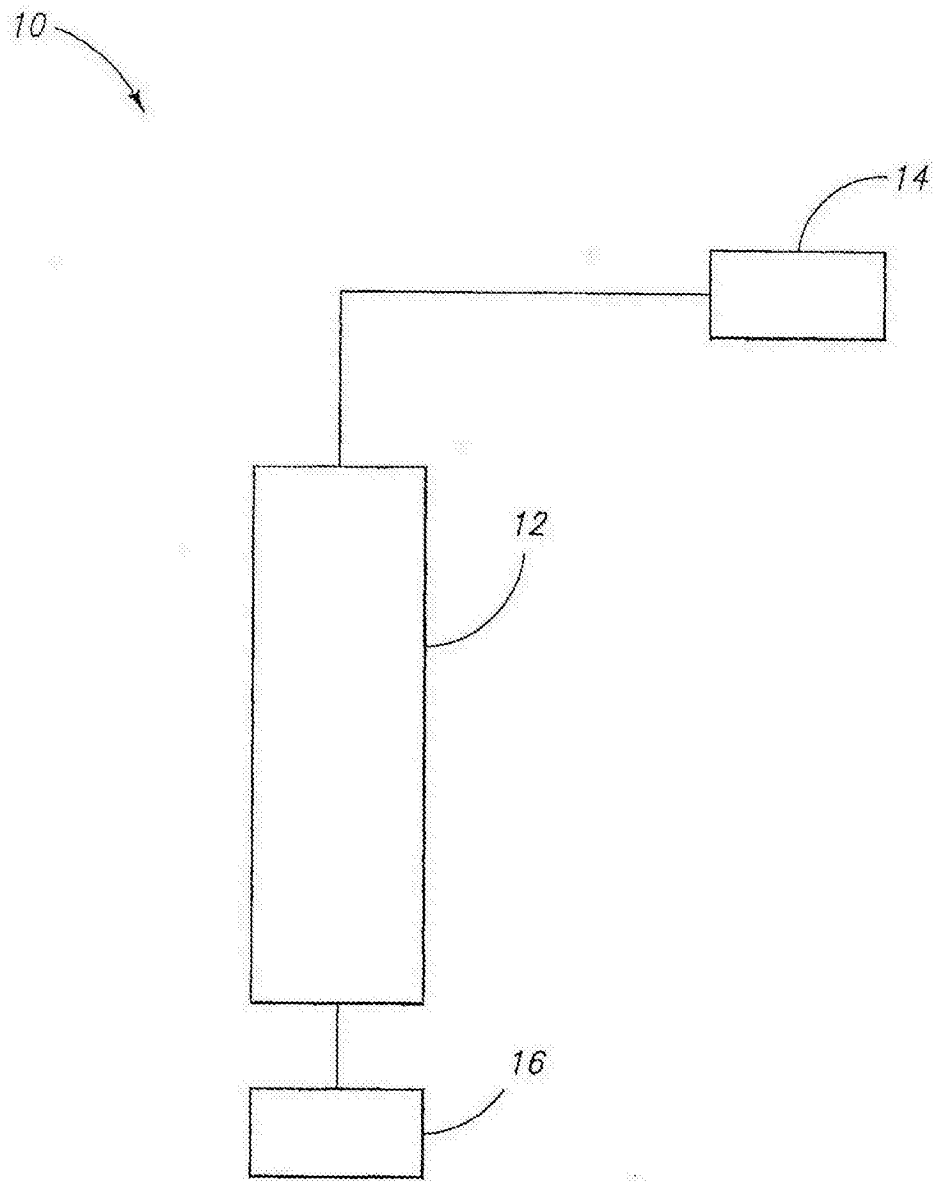


图 8