

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201790727** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.12.29

(51) Int. Cl. *C07C 31/20* (2006.01)
C07C 29/00 (2006.01)
B01J 25/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2015.09.23

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОЛА

(31) 201410512704.7

(32) 2014.09.28

(33) CN

(86) PCT/CN2015/090321

(87) WO 2016/045583 2016.03.31

(71) Заявитель:

**ЧАНЧУНЬ МЭЙХЭ САЙЭНС ЭНД
ТЕКНОЛОДЖИ ДЕВЕЛОПМЕНТ
К О., ЛТД. (CN); ДЗЕ КОКА-КОЛА
КОМПАНИ (US)**

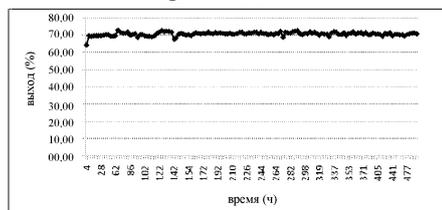
(72) Изобретатель:

**Лю Цзин, Ци Хунбинь (CN), Жэнь
Хайюй, Пракаш Индра, Ши Юй (US)**

(74) Представитель:

**Новоселова С.В., Хмара М.В.,
Липатова И.И., Дощечкина В.В.,
Осипов К.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев
А.С. (RU)**

(57) Представлен способ для получения диола. В данном способе сахарид и водород в качестве исходных материалов приводят в контакт с катализатором в воде с получением диола. Применяемый катализатор представляет собой композитный катализатор, состоящий из основного катализатора и сокатализатора, где основной катализатор представляет собой водорастворимый кислотостойкий сплав и сокатализатор представляет собой растворимый вольфрамат и/или растворимое соединение вольфрама. Данный способ обеспечивает применение кислотостойкого, недорогого и стабильного сплава, который не требует носителя, в качестве основного катализатора, и он может гарантировать высокий выход диола при относительно низкой стоимости производства.



A1

201790727

201790727

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОЛА

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения диола.

5

Уровень техники

Этиленгликоль как важный мономер для сложного полиэфира такой степени чистоты, что позволяет применять его для производства бутылок или же
10 полиэфирных волокон, имеет очень много применений на рынке. Пропиленгликоль может широко использоваться в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. В течение долгого времени до наших дней диолы, такие как этиленгликоль и пропиленгликоль, получали главным образом с использованием
олефинов на основе нефти в качестве исходных материалов и посредством таких
15 способов, как двухстадийный способ окисления и гидратации. Однако, поскольку запасы нефти постепенно истощаются, использование возобновляемых исходных материалов для получения диолов имеет огромные коммерческие перспективы.

Способ получения этиленгликоля посредством одностадийного
20 каталитического гидрокрекинга с использованием в качестве исходного материала растворимого сахара был раскрыт в предшествующем уровне техники. Способ является простым, а исходный материал имеется в избытке, так что применительно к крупномасштабному коммерческому производству данный способ имеет
перспективы. Однако данный способ имеет и различные недостатки. Например,
25 исходные материалы в виде сахара находятся в низкой концентрации (к примеру, WO 2013015955 А, CN 102020531 А), в качестве катализатора используется благородный металл или комбинация благородного металла и недорогого металла (к примеру, US 4496780 А, CN 102643165 А, CN 103420797 А), выход этиленгликоля является низким (к примеру, US 4496780 А, CN 102731259 А, CN 103420787 А,
30 CN 101735014 А, CN 101613253 А, CN 103667365 А) и т. п., так что затраты на производство этиленгликоля являются чрезмерными, активность катализатора – нестабильна, а непрерывное производство не представляется возможным.

Исследование показало, что в способе получения диола посредством
35 одностадийного каталитического гидрокрекинга растворимого сахара исходный материал в виде сахара очень быстро подвергается побочным реакциям, таким как

5 гидролиз при высокотемпературных условиях в водной фазе, с образованием низкомолекулярных веществ, таких как уксусная кислота, молочная кислота, муравьиная кислота, фуран, альдегиды, спирты и т. д., что в свою очередь приводит к увеличению кислотности системы (Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. Chemistry-A European Journal. 2009, 15(16): 4195-4203.). Вместе с этим, полимеры, образованные посредством дальнейшей конденсационной полимеризации полученных альдегидов, спиртов и т. д., будут блокировать поры катализатора, что понизит каталитическую активность, срок службы и селективность катализатора, а также долгосрочную рабочую стабильность реакционной системы; при этом результатом является то, что способ имеет недостаточную экономическую целесообразность и не может применяться для крупномасштабного непрерывного производства. Заодно образование побочных продуктов также приводит к понижению выхода диола. В существующих патентных заявках раскрыто, что 40-60% исходного материала в виде сахара будет подвергаться побочной реакции гидролиза (US 5107018, CN 101781167 A, CN 101781171 A, CN 101781166 A).

20 Если концентрация исходного материала в виде сахара является высокой, при высокотемпературных условиях в водной фазе, то, во-первых, он легче подвергается полимеризации и, тем самым, блокирует каналы катализатора, что приводит к сокращению срока службы катализатора и увеличению затрат по производству диолов; в связи с этим требования в отношении каталитической активности катализатора являются более высокими, дабы исходный материал в виде сахара подвергался гидрокрекингу до того, как он подвергнется полимеризации. Во-вторых, легче получить кислоту более высокой концентрации, и в связи с этим требования в отношении стойкости катализатора к воздействию кислоты являются более высокими. Вот почему в большинстве имеющихся патентных заявок в качестве исходного материала используется сахар в низкой концентрации. Например, в CN 102190562 A и CN 101735014 A используется композитный катализатор, образованный из соединения вольфрама и активного компонента, а в качестве исходного материала используется растворенный в воде моносахарид – 1% глюкоза и т. п., при этом выход этиленгликоля составляет 30–45%. В CN 103420796 A используется композитный катализатор из Ru/C и вольфрамовой кислоты, а в качестве исходного материала используется растворенный в воде моносахарид – 1% глюкоза и т. п.; периодически повторно используют катализатор, и выход этиленгликоля составляет 52–57%. В

CN 102731258 А используется катализатор на носителе Ni-W₂C/AC, а в качестве исходного материала – 18% глюкоза; выход диола составляет 50–60%, причем выход этиленгликоля составляет 55%. В данных заявках имеются хорошие выходы этиленгликоля, но из-за низкой концентрации используемого исходного материала в виде сахара существуют следующие недостатки. Во-первых, концентрация глюкозы составляет 1–18%, поэтому реакционная система содержит большое количество воды; температура кипения этиленгликоля является выше температуры кипения воды, составляя 197,3°C, так что в случае проведения разделения путем ректификации система должна сперва потребить большое количество тепла при отгонке воды, что приводит к большим затратам на разделение, вот почему производство является не экономичным. Во-вторых, во всех этих заявках в качестве носителя используется активированный уголь, но активированный уголь легко подвергается реакции гидрогенизации в условиях высокой температуры в присутствии водорода, при этом становясь метанизированным (US2002/0169344). В существующей патентной заявке CN 102643165 А раскрыто использование 40–60% глюкозы в качестве исходного материала, при этом выход диола составляет 50–60%; однако в данной заявке в качестве катализатора используется Ru/C с активированным углем в качестве носителя; использование благородного металла в качестве катализатора повысит затраты на производство, существует риск того, что активированный уголь станет метанизированным, и непрерывная рабочая стабильность согласно данной заявки не установлена.

В способах получения диолов посредством одностадийного каталитического гидрокрекинга растворимого сахара обычно используемые катализаторы включают недорогие металлы (такие как никель) и благородные металлы. В случае, если в качестве катализатора используется никельсодержащий катализатор, когда кислотность реакционной системы увеличивается из-за того, что исходный материал в виде сахара подвергается побочной реакции гидролиза, никель будет подвергаться реакции с высвобождением водорода и образованием ионов никеля Ni²⁺, так что никельсодержащий катализатор медленно растворится, теряя свою гидрирующую активность. В литературе сообщалось о том, что для поддержания стабильности никельсодержащего катализатора можно нормализовать pH реакционной системы до уровня 7 или выше (CN 103667365 А). При условиях высокого pH выход пропиленгликоля будет существенно увеличиваться, тогда как выход этиленгликоля будет существенно уменьшаться (US 5107018, CN 101781167 А, CN 101781171 А, CN 101781166 А); вместе с этим кислоты, образующиеся в ходе

побочной реакции гидролиза, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота и молочная кислота, будут прибавляться, а общий выход диола будет падать (CN 101544537 A). Li Yan и соавт. обнаружили, что в кислотных условиях с $\text{pH} < 5$ исходный материал в виде сахара находится в более стабильном состоянии и фактически не подвергается побочной реакции гидролиза (Li Yan, Shen Canqiu et al., Research on the decomposition mechanism of sucrose in impure sugar solutions, China Beet and Sugar, 1996(2): 11-16); таким образом, выход диола по системе гидрокрекинга сахара может быть увеличен, если он действует в кислотных условиях. Если в качестве катализатора используется благородный металл, такой как Ru или Pt, то он может оставаться стабильным в условиях низкого pH, но это будет существенно увеличивать затраты по производству диола. Чтобы уменьшить количество используемого благородного металла и увеличить его каталитическую активность, специалисты для его фиксации и диспергирования выбирают носители с большой удельной площадью поверхности. Примерами обычно используемых носителей являются неорганические оксиды, такие как оксид алюминия, оксид кремния и оксид магния, которые являются нестабильными в кислотных условиях, а также легко подвергаются реакции нейтрализации и растворяются в реакционной системе, что приводит к падению выхода диола (CN 103159587 A); другим примером является активированный уголь (CN 103420796 A, CN 102643165 A, CN 102731258 A, CN 101613253 A), который легко подвергается реакции гидрогенизации и метанизируется в условиях высокой температуры в присутствии водорода.

Подводя итог, следует отметить, что необходим новый способ получения диола. Низкозатратное получение диола происходит за счет использования кислотостойкого, недорогого и стабильного катализатора.

Содержание настоящего изобретения

Целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения диола. В настоящем изобретении используется кислотостойкий, недорогой и стабильный сплав, который не требует носителя, в качестве основного катализатора для получения диола.

В настоящем изобретении реализуется следующее техническое решение.

Способ получения диола, где в качестве исходных материалов используются сахар и водород, которые приводят в контакт с катализатором в воде с получением диола; при этом используемым катализатором является композитный катализатор, состоящий из основного катализатора и сокатализатора,

5

где

основной катализатор представляет собой нерастворимый в воде кислотостойкий сплав;

10

сокатализатор представляет собой растворимую соль вольфрамовой кислоты и/или нерастворимое соединение вольфрама.

Предпочтительно диол представляет собой этиленгликоль.

15

В настоящем изобретении используется кислотостойкий, недорогой и стабильный сплав, который не требует носителя и является нерастворимым в воде, в качестве основного катализатора, при этом используется совместно с сокатализатором из растворимой соли вольфрамовой кислоты и/или нерастворимого соединения вольфрама, чтобы катализировать сахар, будучи в качестве композитного катализатора, для получения диола; при этом выход диола, в частности этиленгликоля, может быть обеспечен при низких производственных затратах. Нерастворимый в воде, кислотостойкий сплав по настоящему изобретению является стабильным в кислотных условиях, и в реакционную систему не нужно добавлять щелочь для нейтрализации кислоты, образованной посредством гидролиза сахара. Если способ по настоящему изобретению применяется в непрерывном промышленном производстве, то использование такого основного катализатора из кислотостойкого сплава является особенно важным для долгосрочного, стабильного функционирования системы и для контроля за производственными затратами.

20

25

30

Предпочтительно, чтобы при получении этиленгликоля посредством вышеописанного способа рН реакционной системы составлял 1–7; более предпочтительно, чтобы рН реакционной системы составлял 3–6. Удерживая рН системы < 7, можно не только избежать побочной реакции гидролиза исходного материала в виде сахара в ходе реакции, тем самым уменьшив количество

35

исходного материала в виде сахара, расходуемого при производстве этиленгликоля, но также и продлить срок службы катализатора, таким образом можно уменьшить затраты от использования катализатора, можно обеспечить стабильность долгосрочного непрерывного функционирования реакционной системы; вместе с этим выход этиленгликоля является высоким, а расход органических кислот и полимеров является низким. Если кислот, образующихся в ходе проведения реакции, не достаточно для поддержания низкого рН, то в систему можно добавить неорганические кислоты или органические кислоты, такие как молочную кислоту, муравьиную кислоту и уксусную кислоту, чтобы нормализовать рН реакционной системы. Обычно органическую кислоту или неорганическую кислоту добавляют вместе с исходным материалом в виде сахара.

Сахар предпочтительно выбирают из одного или нескольких пятиуглеродных моносахаридов, дисахаридов и олигосахаридов, шестиуглеродных моносахаридов, дисахаридов и олигосахаридов, растворимых пятиуглеродных полисахаридов и растворимых шестиуглеродных полисахаридов. Исходные источники исходного материала в виде сахара включают без ограничения вещества на основе сахара, такие как полученные из свеклы и сахарного тростника, вещества на основе крахмала, такие как полученные из маиса, пшеницы, ячменя и маниоки, вещества на основе лигноцеллюлозы, такие как полученные из маисовой соломы, сердцевин кукурузных початков, пшеничной соломы, отбросов сахарного тростника и древесины, целлюлозные промышленные отходы, такие как отбросы в виде сердцевин кукурузных початков, или полисахаридные вещества, включая таковые из водорослей, и т. д. В данном тексте растворимые пятиуглеродные полисахариды и растворимые шестиуглеродные полисахариды представляют собой пятиуглеродные полисахариды и шестиуглеродные полисахариды, которые могут растворяться при реакционных условиях по настоящему изобретению, а не пятиуглеродные полисахариды и шестиуглеродные полисахариды, которые могут растворяться только при комнатной температуре.

Сахар предпочтительно приводят в реакцию с водородом в виде водного раствора сахара (сокращенно как сахарный раствор), при этом водный раствор сахара имеет концентрацию 5–60 вес. %, более предпочтительно 20–50 вес. %. При непрерывном функционировании сахарный раствор можно подавать непрерывно с помощью подающего насоса. В настоящем изобретении подходящий катализатор выбирают так, чтобы ограничение, накладываемое реакционной системой на

концентрацию исходного материала в виде сахара, было меньше; при этом сахарный раствор с высокой концентрацией можно использовать в качестве исходного материала, и это существенно уменьшит затраты по производству диола, в частности этиленгликоля, тем самым реализуя крупномасштабное и экономичное производство диола.

Более того, кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово и алюминий; при этом весовые части компонентов составляют предпочтительно 10–90 частей, 1–5 частей, 1–60 частей и 5–9 частей соответственно.

В данном тексте "редкоземельные элементы" являются собирательным термином для 17 химических элементов с атомными номерами 21, 39 и 57–71 в группе IIIВ периодической таблицы, включая лантан (La), церий (Ce), самарий (Sm) и т. д.

Более предпочтительно, если кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий и вольфрам; весовые части компонентов составляют предпочтительно 10–90 частей, 1–5 частей, 1–60 частей, 5–9 частей и 1–90 частей соответственно.

Еще более предпочтительно, если кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий, вольфрам и молибден; весовые части компонентов составляют предпочтительно 10–90 частей, 1–5 частей, 1–60 частей, 5–9 частей, 1–90 частей и 0,5–20 частей соответственно.

Наиболее предпочтительно, если кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий, вольфрам, молибден и бор или фосфор; весовые части компонентов составляют предпочтительно 10–90 частей, 1–5 частей, 1–60 частей, 5–9 частей, 1 – 90 частей, 0,5–20 частей и 0,01–5 частей соответственно.

Растворимая соль вольфрамовой кислоты предпочтительно представляет собой одно или несколько из вольфрамата аммония, вольфрамата натрия и фосфовольфрамата натрия; при этом нерастворимое соединение вольфрама представляет собой триоксид вольфрама и/или вольфрамовую кислоту.

Основной катализатор смешивают с водой, а затем добавляют в реактор.

5 Количество используемого основного катализатора предпочтительно кратно количеству сахара, подаваемого в час, в диапазоне 0,01–10.

Реакцию предпочтительно проводят в непрерывном режиме.

10 Количество добавляемого основного катализатора предпочтительно является следующим: 0,01–5 кг добавляемого основного катализатора на 1000 кг подаваемого сахара. Добавление катализатора можно осуществлять путем выгрузки части старого катализатора через выпускной клапан для катализатора (обычно

15

внизу реактора), затем добавления такого же количества нового катализатора через питающий клапан для катализатора (обычно внизу реактора).
20 Растворимый сокатализатор можно сперва добавить в сахарный раствор, а затем их можно добавлять в реактор вместе. Количество используемого растворимого сокатализатора предпочтительно составляет 0,01–5 вес. % от водного раствора сахара, более предпочтительно 0,01–2 вес. % и наиболее предпочтительно 0,01–1 вес. %.

20

Нерастворимый сокатализатор можно добавлять в реактор вместе с основным катализатором. Количество используемого нерастворимого сокатализатора предпочтительно составляет 0,5–50 вес. % от основного
25 катализатора, более предпочтительно 5–20 вес. %.

25

Реакционная система предпочтительно характеризуется реакционным давлением 5–12 МПа, температурой реакции 150–260°C и продолжительностью реакции ≥ 10 мин.

30

Более предпочтительно реакционная система характеризуется реакционным давлением 6–10 МПа, температурой реакции 180–250°C и продолжительностью реакции 0,5–3 ч. Наиболее предпочтительно, если продолжительность реакции составляет 0,5–2 часа.

35

Реакцию проводят предпочтительно в реакторе с суспендированным слоем. Для уверенности в том, что реакция протекает гладко, общий объем образуемой реакционной жидкости не должен превышать 80% от объема реактора.

- 5 Предпочтительно в реакторе с суспендированным слоем предусмотрен фильтр, предназначенный для обеспечения удерживания нерастворимой части катализатора в реакторе и недопущения ее уноса с газом и реакционной жидкостью, выходящими через фильтр.
- 10 Перед началом реакции в реактор с суспендированным слоем добавляют основной катализатор, в то же самое время в реактор добавляют водород и сахарный раствор, используя соответствующие насосы, при этом происходит реакция; добавление сахара и основного катализатора происходит в состоянии непрерывного потока, причем реакционная жидкость вытекает из реактора
- 15 непрерывно. Что касается сокатализатора, то если он представляет собой растворимое соединение вольфрама, его добавляют в реактор вместе с сахарным раствором; а если он представляет собой нерастворимое соединение вольфрама, то его добавляют в реактор одновременно с основным катализатором. В реакторе установлен фильтр. Фильтр может задерживать катализатор, но газ и реакционная
- 20 жидкость будут непрерывно вытекать через фильтр и поступать в конденсатор, чтобы подвергнуться разделению на газ/жидкость. Неочищенный водород подвергается очистке для удаления CO, CO₂, CH₄ и т. п., а становясь вновь очищенным водородом, возвращается в реактор. Эффлюент, выходящий из конденсатора, поступает в разделительную систему и разделяется с получением
- 25 воды, этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля, глицерина, сорбита, сокатализатора и т. п. Продукты, такие как этиленгликоль, пропиленгликоль и бутиленгликоль, можно получить путем очистки с применением существующей технологии(например, ректификации). Вода, сорбит, глицерин и сокатализатор, которые уже растворены в реакционной системе, возвращаются в реактор для
- 30 взаимодействия в цикле.

Благоприятные эффекты настоящего изобретения являются следующими:

- 35 1. Катализатор по настоящему изобретению является недорогим, стабильным и не требует носителя.

2. В настоящем изобретении в качестве исходного материала можно использовать сахарный раствор высокой концентрации, так что затраты по производству диолов, в частности, этиленгликоля, являются низкими.

5

3. Способ по настоящему изобретению дает высокий выход этиленгликоля.

Описание прилагаемых графических материалов

10 Фиг. 1 представляет собой схематическую блок-схему способа по настоящему изобретению.

Фиг. 2 представляет собой график изменения выхода этиленгликоля в зависимости от времени в варианте осуществления 2.

15

Конкретные варианты осуществления

Далее настоящее изобретение подробнее объясняется совместно с прилагаемыми графическими материалами и вариантами осуществления.

20

Фиг. 1 представляет собой схематическую блок-схему способа по настоящему изобретению.

Вариант осуществления 1

25

Получение основного катализатора из кислотостойкого сплава.

Что касается основного катализатора из кислотостойкого сплава по настоящему изобретению, то активный металлический порошок с большой удельной площадью поверхности может быть получен непосредственно путем химического восстановления или электролитического осаждения; альтернативно, металлический сплав образуется посредством плавления, затем металлический порошок образуется путем механического измельчения или атомизации, и т. д., и, в заключение, активный металлический порошок образуется посредством активационного метода с никелевым катализатором Ренея. Например, в весовых частях, 10–90 частей, 1–5 частей, 1–60 частей, 5–9 частей, 1–90 частей, 0,5–

35

20 частей и 0,01–5 частей никеля, редкоземельного элемента, олова, алюминия, вольфрама, молибдена и бора или фосфора соответственно добавляют в плавильную печь; температуру повышают до 1500–2000°C, затем температуру понижают и после тщательного механического перемешивания для достижения

5 однородности печь опорожняют с получением металлического сплава. Используют молотковую дробилку для измельчения металлического сплава в металлический порошок, который затем погружают на 1–2 часа в 20 вес. % - 25 вес. % водный раствор гидроксида натрия при 70–95°C с образованием активного металлического порошка с большой удельной площадью поверхности.

10

По отдельности получают основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ (обозначает, что композиция кислотостойкого сплава представляет собой 80 частей Ni + 1 часть La + 30 частей Sn + 5 частей Al, точно так же ниже), основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇₀Mo₅, основной

15 катализатор из кислотостойкого сплава Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₁₀Sm₅Sn₁₀Al₉W₉₀, основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₂₀P_{0,01} и основной катализатор из кислотостойкого сплава Ni₈₀La₁Ce_{0,5}Sn₃₀Al₅.

20

Вариант осуществления 2

Добавляют 6 л воды и 1000 г основного катализатора из кислотостойкого сплава Ni₈₀La₁Sn₃₀Al₅ в 10 л реакционный котел при перемешивании.

25 Реакционный котел закупоривают, подают водород в течение 5 часов при 1000 л/ч при атмосферном давлении для вытеснения воздуха из реакционного котла, затем давление водорода повышают до 10 МПа и подают водород в течение дополнительных 5 часов, температуру реакционного котла повышают до 250°C и начинают непрерывную подачу. Подаваемая композиция является следующей:

30 50 вес. % глюкозы, 2 вес. % вольфрамата натрия, 48 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,23 г/см³; скорость подачи составляет 3 л/ч. Время пребывания сахара в реакционном котле составляет 2 часа. В реакционный котел добавляют уксусную кислоту, так что pH реакционной системы равняется 3,5. После реакции реакционная жидкость и водород вытекают из

35 реакционного котла через фильтр в конденсационный резервуар; скорость на выходе реакционной жидкости составляла 3 л/ч, при этом реакционная жидкость

выгружалась из нижней части конденсационного резервуара после охлаждения с получением эффлюента. Эффлюент вводили в ректификационную разделительную систему и получали соответственно воду, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, сорбит и вольфрамат натрия, причем тяжелые компоненты, которые не
5 отгонялись, включая глицерин, сорбит и вольфрамат натрия, возвращали в реакционную систему для взаимодействия в цикле. Образец отбирали из нижней части конденсационного резервуара и определяли его состав посредством высокоэффективной жидкостной хроматографии.

10 Для определения параметров с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии можно применять общепринятую методику. В настоящем изобретении предоставляются следующие экспериментальные параметры для справки:

15 прибор: насос HPLC Waters 515;
детектор: рефрактометрический детектор Water 2414;
хроматографическая колонна: ионообменная колонна 300 мм x 7,8 мм, Aminex HPX-87H;
подвижная фаза: раствор серной кислоты 5 ммоль/л;
20 Объемный расход подвижной фазы: 0,6 мл/мин.;
Температура колонны: 60°C;
Температура детектора: 40°C.

Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола
25 составляет 77%, причем выход этиленгликоля составляет 71%, выход пропиленгликоля составляет 7%, и выход бутенгликоля составляет 3%; выход метанола и этанола составляет 5%, а выходы других веществ составляют 14%.

30 Фиг. 2 представляет собой график изменения выхода этиленгликоля в зависимости от продолжительности работы реакционной системы. На рисунке видно, что выход этиленгликоля по сути удерживается на уровне приблизительно 70%. Это указывает на то, что с помощью композитного катализатора по настоящему изобретению можно обеспечить стабильный выход этиленгликоля даже
35 через 500 часов непрерывной работы реакционной системы.

Когда pH реакционной системы изменяют до 9, то результаты являются следующими: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 68%, причем выход этиленгликоля составляет 38%, выход пропиленгликоля составляет 27% и выход бутиленгликоля составляет 3%; выход метанола и этанола составляет 5%, а выходы других веществ составляют 27%.

Вариант осуществления 3

Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni₁₀Sm₅Sn₃Al₉W₇Mo₅, и добавленное количество составляет 5000 г.

Подаваемая композиция является следующей: 15 вес. % глюкозы, 0,01 вес. % вольфрамата аммония, 84,9 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,06 г/см³.

pH реакционной системы = 6.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 66%, причем выход этиленгликоля составляет 61%, выход пропиленгликоля составляет 3%, и выход бутиленгликоля составляет 2%; выход метанола и этанола составляет 9%, а выходы других веществ составляют 25%.

Вариант осуществления 4

Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni₇₀Ce₁Sn₅₀Al₇W₅Mo₁B₅, и добавленное количество составляет 500 г.

Количество добавленного триоксида вольфрама составляет 100 г.

Подаваемая композиция является следующей: 40 вес. % глюкозы, 60 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,18 г/см³.

pH реакционной системы = 4,2.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

5 Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 70%, причем выход этиленгликоля составляет 67%, выход пропиленгликоля составляет 2%, и выход бутиленгликоля составляет 1%; выход метанола и этанола составляет 9%, а выходы других веществ составляют 21%.

10 **Вариант осуществления 5**

Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, и добавленное количество составляет 1000 г.

15 Подаваемая композиция является следующей: 15 вес. % ксилозы, 40 вес. % глюкозы, 1 вес. % мальтозы, 1 вес. % мальтотриозы, 1 вес. % фосфовольфрамата натрия, 42 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,22 г/см³.

20 pH реакционной системы = 4,8.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

25 Результаты: степень превращения ксилозы, глюкозы, мальтозы и мальтотриозы составляет 100%; выход диола составляет 75%, причем выход этиленгликоля составляет 60%, выход пропиленгликоля составляет 11%, и выход бутиленгликоля составляет 4%; выход метанола и этанола составляет 7%, а выходы других веществ составляют 18%. Через 500 часов действия катализатора
30 выход этиленгликоля остается стабильным.

Вариант осуществления 6

35 Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni₉₀Ce₃Sn₆₀Al₉W₂₀Mo₅B₁, и добавленное количество составляет 5000 г.

Подаваемая композиция является следующей: 50 вес. % ксилозы, 0,1 вес. % вольфрамата натрия, 49,9 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,21 г/см³.

5 рН реакционной системы = 4,8.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

10 Результаты: степень превращения ксилозы составляет 100%; выход диола составляет 67%, причем выход этиленгликоля составляет 49%, выход пропиленгликоля составляет 16%, и выход бутиленгликоля составляет 2%; выход метанола и этанола составляет 12%, а выходы других веществ составляют 21%. Через 500 часов действия катализатора выход этиленгликоля остается стабильным.

15

Вариант осуществления 7

Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni10Sm5Sn10Al9W90, и добавленное количество составляет 180 г.

20

Подаваемая композиция является следующей: 60 вес. % глюкозы, 2 вес. % вольфрамата натрия, 38 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,29 г/см³.

25

Реакционное давление составляет 12 МПа, а температура реакции составляет 260°C.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

30

Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 75%, причем выход этиленгликоля составляет 65%, выход пропиленгликоля составляет 7%, и выход бутиленгликоля составляет 3%; выход метанола и этанола составляет 11%, а выходы других веществ составляют 14%.

35

Вариант осуществления 8

Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni90Ce3Sn60Al9W20Mo20P0,01, и добавленное количество составляет 5 г.

5 Подаваемая композиция является следующей: 5 вес. % глюкозы, 0,05 вес. % вольфрамата натрия, 94,95 вес. % воды, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,02 г/см³.

рН реакционной системы = 1.

10

Реакционное давление составляет 6 МПа, а температура реакции составляет 180°C.

15 Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

20 Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 65%, причем выход этиленгликоля составляет 53%, выход пропиленгликоля составляет 9%, и выход бутиленгликоля составляет 3%; выход метанола и этанола составляет 4%, а выходы других веществ составляют 31%.

Вариант осуществления 9

25 Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni80La1Ce0,5Sn30Al5; другие условия функционирования являются такими же, как в варианте осуществления 2.

Результаты подобны результатам из варианта осуществления 2.

Вариант осуществления 10

30 Основной катализатор из кислотостойкого сплава представляет собой Ni70Sm1Sn10Al7W5Mo0,5, и добавленное количество составляет 1500 г.

Подаваемая композиция является следующей: 40 вес. % глюкозы, 60 вес. % воды, 0,5 вес. % вольфрамата натрия, и плотность сахарного раствора составляет приблизительно 1,18 г/см³.

5 рН реакционной системы = 4,2.

Другие условия функционирования являются такими же, как и в варианте осуществления 2.

10 Результаты: степень превращения глюкозы составляет 100%; выход диола составляет 87%, причем выход этиленгликоля составляет 80%, выход пропиленгликоля составляет 5%, и выход бутиленгликоля составляет 2%; выход метанола и этанола составляет 3%, а выходы других веществ составляют 10%.

15 Очевидно, что вышеизложенные варианты осуществления настоящего изобретения являются всего лишь примерами, приведенными для четкого пояснения настоящего изобретения, и ни коим образом не ограничивают собой варианты осуществления настоящего изобретения. Специалист в данной области техники может сделать другие изменения или модификации в различных формах,
20 исходя их вышеуказанного пояснения. Исчерпывающе перечислить все варианты осуществления в данном документе не представляется возможным. Все очевидные изменения или модификации, исходящие из технического решения настоящего изобретения, все же должны находиться в пределах объема охраны настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения диола, отличающийся тем, что в способе в качестве исходных материалов используют сахар и водород, которые приводят в контакт с катализатором в воде с получением диола; при этом используемым катализатором является композитный катализатор, состоящий из основного катализатора и сокатализатора,

где

основной катализатор представляет собой нерастворимый в воде кислотостойкий сплав;

сокатализатор представляет собой растворимую соль вольфрамовой кислоты и/или нерастворимое соединение вольфрама.

2. Способ получения диола по п. 1, отличающийся тем, что диол представляет собой этиленгликоль.

3. Способ получения диола по п. 2, отличающийся тем, что рН реакционной системы составляет 1–7; более предпочтительно рН реакционной системы составляет 3–6.

4. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что сахар выбран из одного или нескольких пятиуглеродных моносахаридов, дисахаридов и олигосахаридов, шестиуглеродных моносахаридов, дисахаридов и олигосахаридов, растворимых пятиуглеродных полисахаридов и растворимых шестиуглеродных полисахаридов.

5. Способ получения диола по п. 4, отличающийся тем, что растворимые пятиуглеродные полисахариды и растворимые шестиуглеродные полисахариды представляют собой пятиуглеродные полисахариды и шестиуглеродные полисахариды, которые могут растворяться при реакционных условиях системы.

6. Способ получения диола по п. 4, отличающийся тем, что исходными источниками сахара являются вещества на основе сахара, вещества на основе крахмала, вещества на основе лигноцеллюлозы, целлюлозные промышленные отходы или полисахаридные вещества; при этом более предпочтительно вещества на основе сахара представляют собой таковые из свеклы и сахарного тростника;

5 вещества на основе крахмала представляют собой таковые из маиса, пшеницы, ячменя и маниоки; вещества на основе лигноцеллюлозы содержатся в маисовой соломе, сердцевинах кукурузных початков, пшеничной соломе, отбросах сахарного тростника и древесине; целлюлозные промышленные отходы представляют собой отбросы в виде сердцевин кукурузных початков; полисахаридные вещества представляют собой таковые из водорослей.

10 7. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что сахар приводят в реакцию с водородом в виде водного раствора сахара, и водный раствор сахара имеет концентрацию 5–60 вес. %, более предпочтительно 20–50 вес. %.

15 8. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово и алюминий.

9. Способ получения диола по п. 8, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит, в весовых частях, 10–90 частей никеля, 1–5 частей редкоземельного элемента, 1–60 частей олова и 5–9 частей алюминия.

20 10. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий и вольфрам.

25 11. Способ получения диола по п. 10, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит, в весовых частях, 10–90 частей никеля, 1–5 частей редкоземельного элемента, 1–60 частей олова, 5–9 частей алюминия и 1–90 частей вольфрама.

30 12. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий, вольфрам и молибден.

35 13. Способ получения диола по п. 12, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит, в весовых частях, 10–90 частей никеля, 1–5 частей редкоземельного элемента, 1–60 частей олова, 5–9 частей алюминия, 1–90 частей вольфрама и 0,5–20 частей молибдена.

14. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит никель, один или несколько редкоземельных элементов, олово, алюминий, вольфрам, молибден и бор или фосфор.

5

15. Способ получения диола по п. 14, отличающийся тем, что кислотостойкий сплав содержит, в весовых частях, 10–90 частей никеля, 1–5 частей редкоземельного элемента, 1–60 частей олова, 5–9 частей алюминия, 1–90 частей вольфрама, 0,5–20 частей молибдена и 0,01–5 частей бора или фосфора.

10

16. Способ получения диола по любому из пп. 8-15, отличающийся тем, что "редкоземельные элементы" является собирательным термином для 17 химических элементов с атомными номерами 21, 39 и 57–71 в группе IIIB периодической таблицы.

15

17. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что растворимая соль вольфрамовой кислоты представляет собой одно или несколько из вольфрамата аммония, вольфрамата натрия и фосфовольфрамата натрия.

20

18. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что нерастворимое соединение вольфрама представляет собой триоксид вольфрама и/или вольфрамовую кислоту.

25

19. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что количество используемого основного катализатора кратно количеству сахара, подаваемого в час, в диапазоне 0,01–10.

30

20. Способ получения диола по п. 7, отличающийся тем, что количество используемого растворимого сокатализатора составляет 0,01–5 вес. % от водного раствора сахара, более предпочтительно 0,01–2 вес. % и наиболее предпочтительно 0,01–1 вес. %.

35

21. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что количество используемого нерастворимого сокатализатора составляет 0,5–50 вес. % от основного катализатора, более предпочтительно 5–20 вес. %.

22. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что реакционная система характеризуется реакционным давлением 5–12 МПа, температурой реакции 150–260°C и продолжительностью реакции ≥ 10 мин.

5 23. Способ получения диола по п. 22, отличающийся тем, что реакционная система характеризуется реакционным давлением 6–10 МПа, температурой реакции 180–250°C и продолжительностью реакции 0,5–3 ч, предпочтительно 0,5–2 ч.

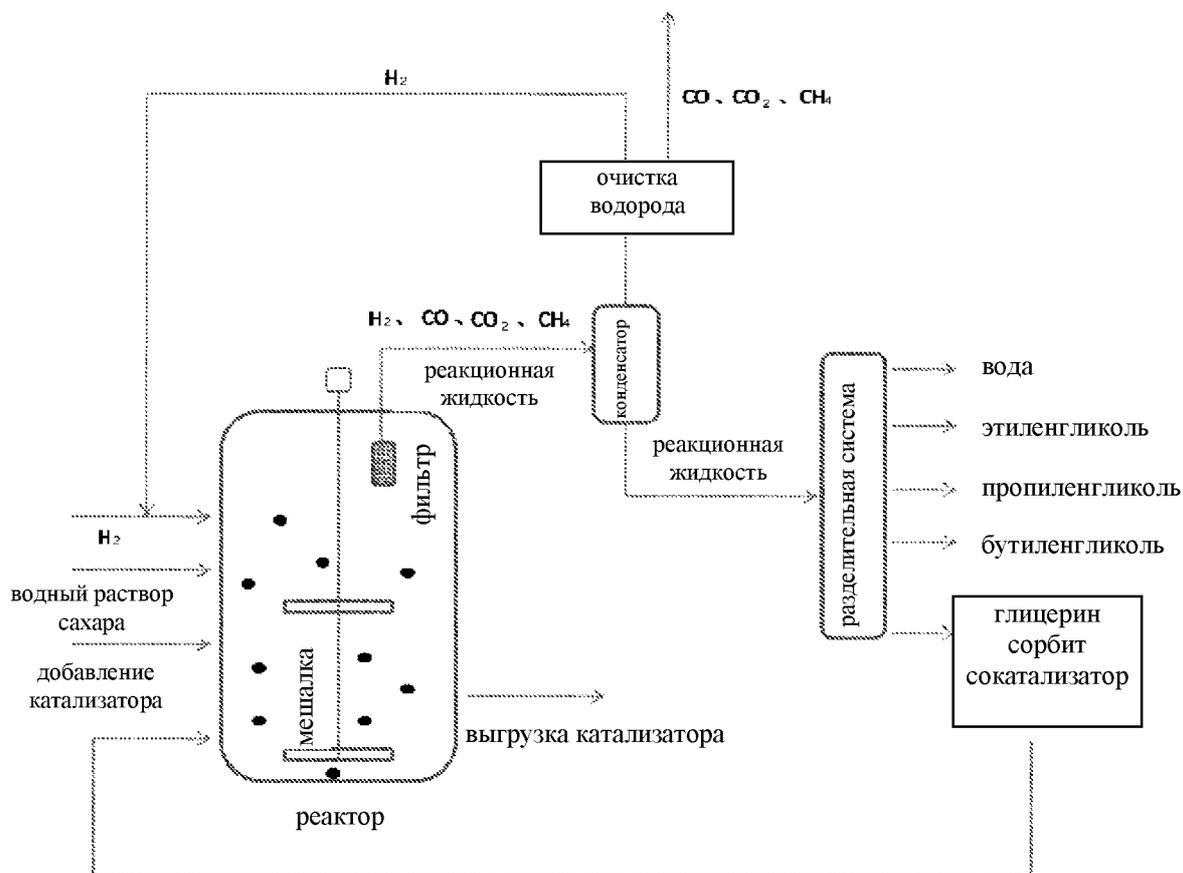
10 24. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что реакцию проводят в непрерывном режиме.

15 25. Способ получения диола по п. 24, отличающийся тем, что количество добавляемого основного катализатора является следующим: 0,01–5 кг добавляемого основного катализатора на 1000 кг подаваемого сахара.

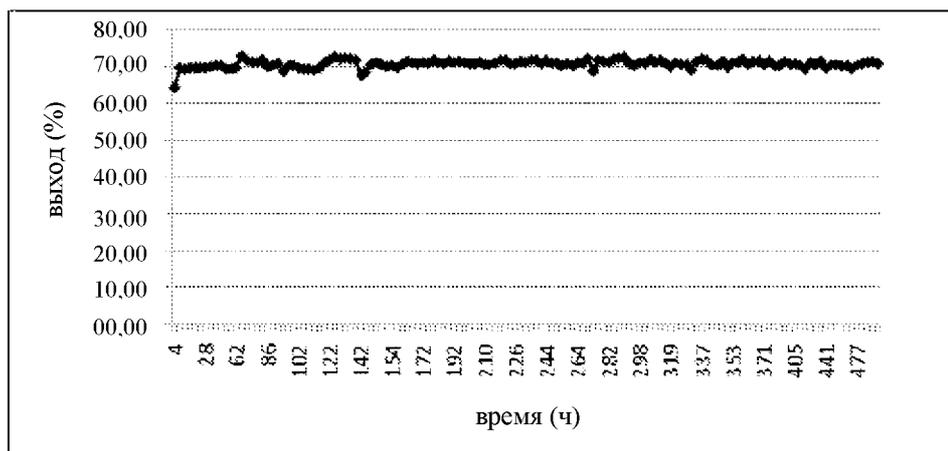
20 26. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что ранее растворенный в реакционной системе сокатализатор отделяют от продукта, а затем повторно используют.

25 27. Способ получения диола по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что реакцию проводят в реакторе с суспендированным слоем.

30 28. Способ получения диола по п. 27, отличающийся тем, что в реакторе с суспендированным слоем предусмотрен фильтр, предназначенный для обеспечения удерживания нерастворимой части катализатора в реакторе и недопущения ее уноса с газом и реакционной жидкостью, выходящими через фильтр.



Фиг. 1



Фиг. 2