

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202092102 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.03.11(22) Дата подачи заявки
2019.03.14

(51) Int. Cl. C07C 29/132 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
B01J 38/52 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЕТЕРОГЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

(31) 2020585

(32) 2018.03.14

(33) NL

(86) PCT/EP2019/056512

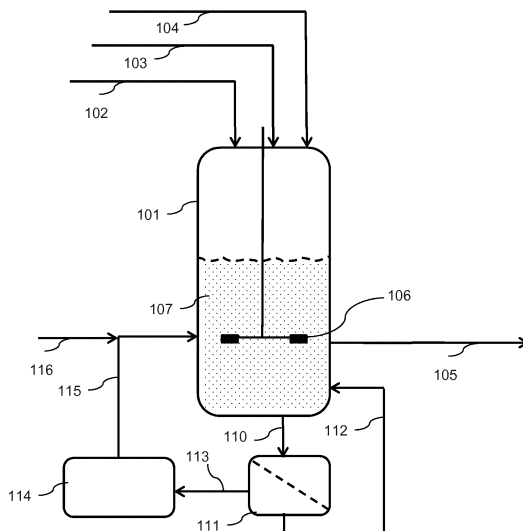
(87) WO 2019/175365 2019.09.19

(71) Заявитель:
АВАНТИУМ НОЛИДЖ СЕНТР Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель:
Сингх Джагдип, Деккер Паула,
Ван Дер Вал Ян Корнелис, Маккей
Бенджамин (NL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения этиленгликоля, включающему стадии (i) взаимодействия в реакторе при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углеводорода в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической таблицы элементов, с получением этиленгликоля и отработанного гетерогенного катализатора; (ii) регенерации отработанного гетерогенного катализатора удалением по меньшей мере части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора; и (iii) применения по меньшей мере части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i). Изобретение также относится к композиции регенерированного гетерогенного катализатора, получаемого согласно изобретению.



A1

202092102

202092102

A1

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЕТЕРОГЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ****ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ**

Данное изобретение относится к способу получения этиленгликоля. Данное изобретение также относится к гетерогенной композиции катализаторов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Алкиленгликоли, такие как этиленгликоль, являются химическими веществами массового производства, которые могут применяться во множестве областей. Они могут применяться в качестве мономера при получении полиэфиров, таких как поли(этилентерефталат), поли(этиленнафтенат) или поли(этиленфурандикарбоксилат), но этиленгликоль также может применяться в среде для переноса тепла и композициях антифриза.

В последнее время прилагаются все большие усилия для производства алкиленгликолей из восполняемых ресурсов, таких как углеводороды. За счет обеспечения получения алкиленгликолей, таких как этиленгликоль, из восполняемых ресурсов, зависимость от горючих ископаемых преимущественно снижается.

В статье, озаглавленной “From microcrystalline cellulose to hard- and softwood-based feedstocks: their hydrogenolysis to polyols over a highly efficient ruthenium-tungsten catalyst”, опубликованной 20 марта 2015 в томе 17 (5) Green Chemistry, Fabičovicová et al описан гидрогенолиз клеточных материалов до этиленгликоля с бифункциональным катализатором, Ru/W/AC, содержащим рутений и вольфрам на активированном угле. Бифункциональный Ru/W/AC катализатор готовят пропиткой активированного угля водным раствором гидрата метавольфрамата аммония с последующей сушкой. Получают предкатализатор W/AC, который пропитывают водным раствором нитрата нитрозила рутения с последующей сушкой и восстановлением в потоке водорода, с получением конечного Ru/W/AC катализатора. Проводят тесты с рециркулированием Ru/W/AC для тестирования стабильности этого катализатора. Бифункциональный Ru/W/AC катализатор применяют для гидрогенолиза целлюлозы в течение 3 часов при 493 К (соответствующих около 220°C). Затем раствор продукта фильтруют, и катализатор промывают деионизированной водой и сушат при 383 К в атмосфере воздуха. После сушки катализатор соскабливают с фильтра, повторно взвешивают и восстанавливают для следующего прогона. Fabičovicová et al. утверждают, что Ru/W/AC катализатор сохраняет стабильность во время шести циклов. В последнем (седьмом) прогон, т.е. через 21 час, выход полиолов снижается до 46,4% и распределение продукта значительно изменяется.

Для выяснения эффективности гетерогенного Ru/W/AC катализатора в свете взаимодействия растворимой водородистой вольфрамовой бронзы (H_xWO_3), реакцию с Ru/W/AC катализатором, содержащим 36,7% вольфрама, сравнивают с реакцией с Ru/AC и вольфрамовой кислотой (H_2WO_4). Делают вывод, что выход этиленгликоля больше, если

применять гетерогенный Ru/W/AC катализатор. Применение сочетания Ru/AC и H₂WO₄ дает более низкое образование этиленгликоля и более высокое образование сорбита. Следовательно, в работе Fabičovicová et al. сфокусировались на применении гетерогенного бифункционального Ru/W/AC катализатора.

В US4072628 описан способ регенерации рутениевого катализатора на подложке, особенно рутенийсодержащего цеолитного катализатора, который применяют для превращения углеводорода в многоатомный спирт в присутствии водорода при повышенном давлении при температуре в интервале от около 100°C до около 200°C. Способ включает выделение катализатора из реакционной среды и контакт катализатора с разбавленным водным раствором водорастворимой кислоты, такой как серная кислота, хлористоводородной кислоты и фосфорной кислоты. Рутений присутствует в виде свободного металла, мелко диспергированного на поверхностях цеолита, который служит в качестве подложки и в качестве кислого катализатора для гидролиза полисахаридов. US4072628 описана необходимость в определенной кислотности и упоминается, что ионы щелочного металла, такого как натрий, являются разрушительными для активности катализатора. Однако в примерах, иллюстрирующих повторное применение катализатора для превращения углеводородов, в основном получают сорбит и не получают никаких алкиленгликолей, таких как этиленгликоль или пропиленгликоль.

В WO2016/114661 описан непрерывный способ получения этиленгликоля из источника углеводорода взаимодействием источника углеводорода с водородом. В способе, водород, источник углеводорода и жидкий разбавитель непрерывно загружают в проточный реактор с мешалкой (ПРМ), где присутствует система катализаторов. Описанная система катализаторов содержит соединение вольфрама и, по меньшей мере, один металл гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 Периодической Таблицы Элементов. В WO2016/114661 описано, что непрерывно смесь продукта, содержащую этиленгликоль и разбавитель, удаляют из проточного реактора с мешалкой; и затем непрерывно или периодически, по меньшей мере, соединение вольфрама добавляют в проточный реактор с мешалкой. В WO2016/114661 также поясняют, что если, и в той степени, в которой любой катализатор гидрогенолиза удаляется из ПРМ во время реакции, он может быть восполнен периодическим или непрерывным добавлением его в ПРМ.

В примерах WO2016/114661 иллюстрированы интересные результаты селективности в отношении этиленгликоля вплоть до около 60% масс., рассчитанные как массовый процент в исходящем потоке реактора, деленный на количество в граммах глюкозы, введенной в ПРМ. Время работы в экспериментах, однако, не превышает 7 часов. В WO2016/114661 упоминают, что образуются гумины, которые усиливают деактивацию катализатора и что, следовательно, превращение глюкозы снижается с течением времени.

Было бы достижением в данной области техники предложить способ получения этиленгликоля из источника углеводорода, который обеспечил бы продолжительное время работы с экономически интересной селективностью в отношении этиленгликоля.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Такой способ был получен с помощью способа в соответствии с данным изобретением. Следовательно, в данном изобретении представлен непрерывный или полунепрерывный способ получения этиленгликоля из источника углеводорода, включающий:

(i) взаимодействие, в реакторе, при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, части источника углеводорода в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, с получением этиленгликоля и отработанного гетерогенного катализатора;

(ii) регенерацию отработанного гетерогенного катализатора удалением, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора; и

(iii) применение, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i).

Указанный выше способ позволяет с выгодой осуществлять способ получения этиленгликоля в течение длительного периода времени с экономически интересной селективностью в отношении этиленгликоля. Способ в соответствии с данным изобретением может преимущественно иметь время работы 50 часов или более, и даже 100 часов или более.

WO2016/114661 упомянуто предположение, что шестивалентный вольфрам может быть восстановлен до пятивалентного вольфрама в восстанавливающей атмосфере, которая создается в реакционной зоне в присутствии водорода и углеводородов. Не желая быть связанными какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что гетерогенный катализатор, содержащий один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, является важным для катализа такого восстановления шестивалентного вольфрама до пятивалентного вольфрама. Также полагают, что, если работать в течение длительного периода времени, на поверхность гетерогенного катализатора вероятно откладывается повышенное количество соединений вольфрама, все больше мешая гетерогенному катализатору катализировать гидрирование предшественников алкиленгликоля до алкиленгликоля, что вызывает снижение селективности к этиленгликолю.

Обнаружение этой ранее нераспознанной проблемы заставило изобретателей признать необходимость удаления отложившихся соединений вольфрама из гетерогенного катализатора.

Изобретение также относится к гетерогенной композиции катализатора, полученной или получаемой указанным выше способом. Было обнаружено, что регенерированный гетерогенный катализатор является новым и изобретательским сам по себе. Поэтому в данном изобретении также представлена подходящим образом выделенная гетерогенная композиция катализатора, содержащая:

- один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, на подложке из носителя; и

- одно или более соединений вольфрама, отложившихся на переходные металлы, где массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, равно или ниже 10:1.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Изобретение иллюстрировано следующими чертежами:

На фигуре 1 показан способ в соответствии с данным изобретением, работающий в проточном реакторе с мешалкой с ex-situ удалением отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора, и рециркулирование регенерированного гетерогенного катализатора.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предпочтительно, перед стадией (i) проводят стадию, на которой источник углеводорода, растворитель, водород и гомогенный катализатор подают в реактор. Если он уже не присутствует (например, в реакторе с неподвижным слоем), гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, также может подаваться в реактор.

Под источником углеводорода здесь понимают источник углеводов. Источник углеводорода может быть выбран из множества источников. Предпочтительно, источник углеводорода содержит один или более углеводов, выбранных из группы, состоящей из полисахаридов, олигосахаридов, дисахаридов, моносахаридов и их смесей.

Подходящие примеры могут включать, предпочтительно восполняемые источники углеводов, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, сахара, такие как сахароза, манноза, арабиноза, фруктоза, глюкоза и их смеси. Источники углеводов, которые содержат указанные выше углеводороды, могут включать сиропы декстрозы, сиропы мальтозы, сиропы сахарозы, сиропы глюкозы, кристаллическую сахарозу, кристаллическую глюкозу, пшеничный крахмал, кукурузный крахмал, картофельный крахмал, маниоковый крахмал и другие потоки, содержащие углеводород, например, потоки бумажной массы, отходы деревообработки, бумажные отходы, сельскохозяйственные отходы, целлюлозные остатки, восстановленные из бытовых отходов, бумагу, картон, сахарный тростник, сахарную свеклу, пшеницу, рожь, овес, кукурузу, рис, картофель, маниоку, другие сельскохозяйственные культуры и их сочетания. Эти потоки могут потребовать предобработки для экстрагирования углеводов (например, мокрого помола в случае кукурузы) или для удаления компонентов, которые мешают данному процессу, таких как основные наполнители (например, удаления карбоната кальция в бумажных отходах). Таким образом, в способе в соответствии с данным изобретением можно применять природные источники, но также он может применяться для улучшения и полезного вторичного использования отходов. Предпочтительно, углеводороды в источнике углеводорода выбирают из группы,

состоящей из целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала, глюкозы, сахарозы, глюкозы-олигомеров и их сочетаний. Так как целлюлоза вызывает трудности, которые отсутствуют в других источниках углеводорода, источник углеводорода наиболее предпочтительно выбирают из группы, состоящей из крахмала, гемицеллюлозы и гемицеллюлозных сахаров, глюкозы и их смесей. Наиболее предпочтительно, источник углеводорода содержит или состоит из глюкозы, фруктозы, сахарозы или их сочетания.

Соответственно, источник углеводорода может быть подан в первый реактор вместе с, по меньшей мере, частью растворителя. Более предпочтительно, источник углеводорода частично или полностью растворен в таком растворителе. Предпочтения для такого растворителя представлены ниже. Растворителем может быть, например, водная среда, органическая среда, включая алкиленгликоли, или смесь, содержащая воду, диолы и/или другие полиолы. Многие углеводороды растворимы в воде или смеси, содержащей воду, диолы и/или другие полиолы. Источник углеводорода также может подаваться в первый реактор в форме суспензии. Примеры таких суспензий включают водные смеси воды и гемицеллюлозы, гемицеллюлозных сахаров, глюкозы и/или крахмала.

Данный способ преимущественно позволяет подавать в первый реактор очень концентрированного сырья, содержащего источник углеводорода. При применении такого концентрированного сырья экономия процесса увеличивается. Такое сырье может подходящим образом содержать источник углеводорода и растворитель, например, воду и/или диолы и/или другие полиолы.

Предпочтительно, источник углеводорода подается в реактор в потоке сырья, содержащем источник углеводорода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 1,0% масс. (массового процента), предпочтительно, 2,0% масс. или более, более предпочтительно, 5,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 10,0% масс. или более, и наиболее предпочтительно, 20,0% масс. или более источника углеводорода, до 90,0% масс. или менее, предпочтительно, 70,0% масс. или менее и более предпочтительно, 50,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Поток сырья, содержащий источник углеводорода в этом интервале концентрации может должным образом легко транспортироваться. Поток сырья также может состоять из только (100% масс.) источника углеводорода.

Для практических целей, источник углеводорода может подаваться в реактор потоком сырья, содержащим источник углеводорода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 2,0% масс. или более, более предпочтительно, 10,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Наиболее предпочтительно, поток сырья, содержащий или состоящий из источника углеводорода подают в реактор, где такой поток сырья содержит от 20,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Полагают, что такой поток сырья, содержащий 20,0% масс. или более источника углеводорода может сделать

способ экономически более привлекательным. Такой растворитель может содержать любой из указанных ниже растворителей, но, предпочтительно, воду. Наиболее предпочтительно, источник углеводорода подают в реактор в потоке сырья, содержащем источник углеводорода и воду, где такой поток сырья содержит от 2,0% масс. или более до 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и воды.

Предпочтительно, источник углеводорода непрерывно или периодически добавляют в реактор. Предпочтительно, источник углеводорода подают в реактор под слоем инертного газа, такого как азот.

Растворитель может подаваться как часть потока сырья, содержащего источник углеводорода, как описано выше. Также возможно подавать растворитель в реактор отдельно или независимо от источника углеводорода.

Предпочтительно, применяют поток сырья, содержащий источник углеводорода и растворитель. Концентрация источника углеводорода в таком потоке сырья может быть подходящим образом скорректирована так, чтобы подавать достаточное количество растворителя в реактор.

Растворитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из воды и, необязательно, одного или более указанных выше органических растворителей, таких как диолы и/или другие полиолы; и их смесей. Должным образом, растворитель может быть смесью воды и, необязательно, одного или более указанных выше органических растворителей. Алканола являются предпочтительными органическими растворителями. Такие алканола могут быть моно-алканами, предпочтительно, смешиваемыми с водой моно-алканами, такими как метанол, этанол, пропанол, бутанол и их смеси. Для способа в соответствии с данным изобретением такие легкие моно-алканола, однако, менее предпочтительны. Алканолом также может быть смешиваемый с водой диол или другой полиол, например, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, ксилит, сорбит или эритрит. Под диолом здесь понимают органическое соединение, содержащее две гидроксильные группы. Предпочтительно, растворитель содержит алкиленгликоль. Примеры предпочтительных алкиленгликолей включают этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль и их смеси. Применение алкиленгликоля особенно предпочтительно, так как было обнаружено, что диолы и/или полиолы, включая алкиленгликоли, способствуют растворению вольфрама или соединения вольфрама в растворителе, тем самым способствуя каталитической активности вольфрама или соединения вольфрама. Также было обнаружено, что селективность реакции к алкиленгликолям улучшается при применении алкиленгликоля в качестве компонента в растворителе. Не желая быть связанными какой-либо теорией, полагают, что вольфрам образует комплексы с алкиленгликолем, в то время как превращение в побочные продукты снижается. Более того, применение алкиленгликоля в качестве растворителя не предполагает введение постороннего реагента в реакционную смесь, что также является преимуществом. Предпочтительно, растворитель содержит или состоит из воды, одного или более алкиленгликолей, одного или более алканолов,

необязательно, одного или более полиолов, или смеси двух или более из них.

Предпочтительно, растворитель непрерывно или периодически добавляют в реактор. Одновременно, часть растворителя может быть непрерывно или периодически отводиться из реактора.

Водород может подаваться в виде по существу чистого водорода. Альтернативно, водород может подаваться в форме смеси водорода и инертного газа. Инертный газ может быть должным образом выбран из азота, аргона, гелия, неона и их смесей. Объемное отношение водорода к инертному газу может варьироваться в значительном интервале. Должным образом, объемное отношение является не очень низким, так как реакции проходит хорошо при достаточно высоком парциальном давлении водорода. Следовательно, объемное отношение водорода к инертному газу может составлять от 1:1 до 1:0,01. Более предпочтительно, только водород применяют в качестве газа в способе в соответствии с данным изобретением.

Общее давление во время реакции включает давление пара растворителя и реагентов при применяемых температуре и давлении, в дополнение к парциальному давлению водорода и, если присутствует, парциальному давлению любого инертного газа. Предпочтения для общего давления представлены ниже.

Водород должным образом может подаваться через погружную трубку, например, погружную трубку рядом с мешалкой, или через распределитель, например, аэратор, в реактор. Через такую погружную трубку или распределитель, и необязательно через один или более механизмов перемешивания, водород может быть растворен в реакционной смеси. Предпочтительно, водород непрерывно или периодически добавляют в первый реактор.

Гомогенный катализатор и гетерогенный катализатор вместе здесь называют системой катализаторов.

Гомогенный катализатор содержит вольфрам и также обозначен здесь как вольфрамсодержащий гомогенный катализатор.

Вольфрам может присутствовать в виде элементарного вольфрама или в виде соединения вольфрама. Гомогенный катализатор может должным образом содержать одно или более соединений вольфрама. Вольфрам или соединение(я) вольфрама должным образом могут быть растворены в реакционной смеси. Предпочтительно, вольфрам имеет степень окисления, по меньшей мере, +2. Более предпочтительно, вольфрам имеет степень окисления +4, +5 или +6. При растворении растворителе или, соответственно, в реакционной смеси, растворенный вольфрам или соединение вольфрама может образовывать комплексы с (другими) компонентами растворителя или, соответственно, реакционной смеси.

Гомогенный катализатор, подаваемый в реактор, может быть свежим гомогенным катализатором или рециркулированным гомогенным катализатором. Свежий гомогенный катализатор также называют здесь “прямогонный” гомогенный катализатор. Такой прямогонный гомогенный катализатор предпочтительно выбирают из группы, состоящей

из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) и соединений вольфрамата, таких как соли вольфрама, например, содержащие, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, например, вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или вольфрамат калия (K_2WO_4) или, например, содержащие вольфрамат аммония, и сочетания одного или более из них. Также возможно применять сочетание одного или более их них.

Должным образом, гомогенный катализатор, подаваемый в реактор, содержит рециркулированный гомогенный катализатор или сочетание прямогонного и рециркулированного гомогенного катализатора. Гомогенный катализатор, подаваемый в реактор в соответствии с данным изобретением может, например, содержать или состоять из рециркулированных соединений вольфрама, восстановленных, прямо или косвенно (например, через дистилляцию) из исходящего потока реактора.

Любой рециркулированный гомогенный катализатор может содержать вольфрам в виде комплекса с компонентами растворителя, в котором может быть растворен такой гомогенный катализатор. Рециркулированный гомогенный катализатор может должным образом содержать вольфрам в форме, полученной из предшествующего соединения вольфрама, такого как указанный выше прямогонный гомогенный катализатор, как изначально предусмотрено.

Предпочтительно, гомогенный катализатор содержит соединение вольфрама или вольфрам, полученный из соединения вольфрама, где такое соединение вольфрама выбирают из группы, состоящей из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамовой бронзы (присутствующей в виде H_xWO_3 или M_xWO_3 , где x является переменной меньше 1 (<1) и M является металлом, например, щелочным или щелочноземельным металлом), вольфрамата аммония, метавольфрамата аммония, паравольфрамата аммония, соединений вольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений метавольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений паравольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, оксида вольфрама (WO_3), гетерополисоединений вольфрама и их сочетаний. Вольфрамовая кислота (H_2WO_4), вольфрамовая бронза (H_xWO_3) и соединения вольфрамата, содержащие, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, например, вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или вольфрамат калия (K_2WO_4), являются предпочтительными. Наиболее предпочтительно, гомогенный катализатор содержит соединение вольфрама или вольфрам, полученный из соединения вольфрама, где таким соединением вольфрама является вольфрамат натрия и/или вольфрамовая кислота и/или вольфрамовая бронза.

Было обнаружено, что каталитическая активность вольфрама или соединения вольфрама предпочтительно повышается, если вольфрам или, должным образом, соединение вольфрама растворено. Предпочтительно, гомогенный катализатор непрерывно или периодически добавляют в реактор. Предпочтительно, такой непрерывно или периодически подаваемый гомогенный катализатор содержит вольфрам, который имеет степень окисления, по меньшей мере, +2. Предпочтительно, гомогенный катализатор выбирают из группы, состоящей из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамовой бронзы

(H_xWO_3), вольфрамата натрия, растворенного иона вольфрамата, растворенного иона метавольфрамата и растворенного иона паравольфрамата.

Так как вольфрам может присутствовать в таком множестве форм, вольфрам и/или соединения вольфрама также обозначены здесь как соединения вольфрама. Под соединениями вольфрама здесь понимают любое соединение, содержащее элемент вольфрам в любом виде или форме или степени окисления.

При (частичном) окислении соединения вольфрама также означены здесь как соединения вольфрамата. Под соединениями вольфрамата здесь понимают любое соединение, содержащее связь вольфрам-оксид. Примеры соединений вольфрамата включают диоксид вольфрама и триоксид вольфрама и вольфрамовую бронзу.

Предпочтительно, гомогенный катализатор растворен в растворителе. Таким растворителем может быть любой растворитель, описанный выше. Композиция растворителя может варьироваться во время процесса. Пока реакцию проводят в реакторе, растворитель может быть образован самой реакционной смесью.

Количество вольфрама, которое подается в реактор, предпочтительно таково, что его концентрация в реакторе остается по существу постоянной. Под по существу постоянной здесь понимают то, что разница между наибольшим и наименьшим количеством вольфрама не составляет более 10% от среднего количества вольфрама в реакторе. Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением является непрерывным или полунепрерывным способом. Предпочтительно, соединение вольфрама непрерывно или периодически добавляют в реактор. В то же время часть соединения вольфрама может непрерывно или периодически выводиться из реактора, должным образом через поток продукта реактора. Хотя вольфрам возможно добавлять периодически, предпочтительно обеспечивать непрерывное добавление вольфрама в реактор. Более предпочтительно, соединение вольфрама добавляют в реактор в виде раствора соединения вольфрама в растворителе.

Предпочтительно, концентрация соединения вольфрама в реакционной смеси во время реакции варьируется от 0,01% масс. или более (соответствует 100 массовым частям на миллион (масс.ч./млн.)) до 10,0% масс. или менее вольфрама (рассчитанное как металлический вольфрам), по отношению к общей массе реакционной смеси. Более предпочтительно, концентрация соединения вольфрама в реакционной смеси во время реакции варьируется от 0,01% масс., предпочтительно, 0,05% масс. или более до 5,0% масс. или менее, до 1,0% масс. или менее или даже 0,5% масс. или менее вольфрама (рассчитанное как металлический вольфрам), по отношению к общей массе реакционной смеси.

Гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Переходные металлы могут быть выбраны из широкого спектра переходных металлов. Предпочтительно, один или более переходных металлов выбирают из группы, состоящей из Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os и их сочетаний. Более предпочтительно, один или более переходных металлов выбирают из

группы, состоящей из Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir и их сочетаний. Было обнаружено, что эти металлы дают хороший выход. Переходный металл должным образом может присутствовать в своей металлической форме или в виде его гидрида или оксида или в виде другого соединения. Как объясняется ниже, также возможно, чтобы переходный металл присутствовал в частично вольфрамированной форме.

Гетерогенный катализатор предпочтительно, содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, на подложке из носителя. Носитель может быть выбран из широкого спектра известных носителей. Подходящие носители включают активированный уголь, диоксид кремния, диоксид циркония, оксид алюминия, диоксид кремния-оксид алюминия, диоксид титана, оксид ниобия, оксид железа, оксид олова, оксид цинка, диоксид кремния-диоксид циркония, цеолитные алюмосиликаты, титаносиликаты, оксид магния, карбид кремния, глины и их сочетания. Под активированным углем здесь понимают аморфную форму углерода с площадью поверхности, по меньшей мере, 800 м²/г. Такой активированный уголь должным образом имеет пористую структуру. Наиболее предпочтительными носителями являются активированный уголь, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и оксид алюминия. Даже более предпочтительно, катализатор содержит рутений и/или никель в качестве переходного металла, и активированный уголь в качестве носителя. Наиболее предпочтительно, первый гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля и/или второй гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля. Наиболее предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит рутений, предпочтительно, на подложке из активированного угля.

Гетерогенный катализатор, например, может присутствовать в виде эмульсии, суспензии или неподвижного слоя. Предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит в от 1,0% масс. или более, более предпочтительно, 2,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 5,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее переходного металла, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла, на основе общей массы переходного металла и носителя.

Возможно, чтобы гетерогенный катализатор содержал более одного металла. Должным образом, гетерогенный катализатор может содержать, по меньшей мере, один благородный металл, выбранный из группы, состоящей из Pd, Pt, Ru, Rh и Ir, в сочетании со вторым переходным металлом, выбранным из группы переходных металлов из групп 8, 9 или 10 Периодической Таблицы Элементов. Гетерогенные катализаторы, например, могут содержать сочетание металлов, например, Ni/Ir, Ni/Pt, Ni/Pd, Ni/Ru, Ru/Ir, Ru/Pt или Ru/Pd.

Как объясняется более подробно ниже, полагают, что во время реакции соединения вольфрама могут откладываться на гетерогенный катализатор. Поэтому, по меньшей мере, часть гетерогенного катализатора может содержать вольфрам в дополнение к одному или более переходных металлов из групп 8,9 и 10 Периодической Таблицы Элементов.

Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением является

непрерывным или полунепрерывным способом. В таком непрерывном или полунепрерывном способе суспензия гетерогенного катализатора, например, вместе с растворителем, может периодически или непрерывно подаваться в реактор. Предпочтительно, такая суспензия гетерогенного катализатора содержит от 5% масс. или более до 90% масс. или менее, более предпочтительно, 70% масс. или менее, наиболее предпочтительно, 50% масс. или менее гетерогенного катализатора, на основе общей массы такой суспензии. Предпочтительно, такой суспензией является суспензия гетерогенного катализатора в воде и/или алкиленгликоле, например, этиленгликоле и/или пропиленгликоле и/или бутиленгликоле и/или полиоле.

Массовое отношение общего количества соединения вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующего в реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в реакторе может варьироваться в широком интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, предпочтительно составляют от 1:3000 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)). Более предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, подаваемых в первый реактор, предпочтительно составляет от 1:200 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)).

Массовое отношение общего количества соединения вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующего в реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в реакторе может варьироваться в широком интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, предпочтительно составляют от 1:3000 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)). Более предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, подаваемых в первый реактор, предпочтительно составляет от 1:200 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)).

Более предпочтительно, молярное отношение числа молей вольфрама к общему количеству молей переходного металла, все в расчете на металл, присутствующих в реакторе, предпочтительно, составляет от 1:1 или более до 25:1 или менее, более предпочтительно, от 2:1 или более до 20:1 или менее (металлический вольфрам:переходный металл (моль/моль)).

Также молярное отношение числа молей вольфрама к общему количеству молей переходного металла, все в расчете на металл, присутствующих в реакторе, предпочтительно, составляет от 1:1 или более до 25:1 или менее, более предпочтительно, от 2:1 или более до 20:1 или менее (металлический вольфрам:переходный металл (моль/моль)).

Концентрация соединения вольфрама, рассчитанная как металлический вольфрам,

по отношению к массе источника углеводорода, введенного в реактор, предпочтительно составляет от 0,1% масс. или более, более предпочтительно, от 1% масс. или более до 50% масс. или менее, более предпочтительно, 35% масс. или менее. Даже более предпочтительно, концентрация соединения вольфрама, рассчитанная как металлический вольфрам, по отношению к массе источника углеводорода, введенного в реактор, предпочтительно составляет 0,2% масс. или более, более предпочтительно, 2% масс. или более до 25% масс. или менее.

Концентрация переходного металла, вводимого в час в первый реактор, на основе массы источника углеводорода, вводимого в час в первый реактор, предпочтительно, варьируется от 0,001% масс. или более, более предпочтительно, от 0,01% масс. или более, даже более предпочтительно, от 0,1% масс. или более, еще более предпочтительно, от 0,2% масс. или более до 2,0% масс. или менее, более предпочтительно, 1,0% масс. или менее.

Стадия (i) должным образом включает взаимодействие, в реакторе, при температуре 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, части источника углеводородов в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8,9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Такая стадия (i) должным образом дает этиленгликоль и отработанный гетерогенный катализатор.

Реактор может быть реактором любого типа, подходящего для производства этиленгликоля из источника углеводорода. Предпочтительно, реактор является перемешивающим или смесительным реактором. Реактор, например, может быть суспензионным реактором, реактором с кипящим слоем, реактором с псевдооживленным слоем, барботажным реактором, реактором с внешней петлей для рециркуляции или проточным реактором с мешалкой (ПРМ) или реактором с механическим перемешиванием другого типа. Наиболее предпочтительно, реактор является проточным реактором с мешалкой (ПРМ). Применение ПРМ очень предпочтительно для данного способа, так как ПРМ обеспечивает превосходные средства для разбавления конечной концентрации углеводорода в ПРМ, в то время как поток сырья может содержать высокую концентрацию углеводорода. В то же время алкиленгликоли, которые получают в результате реакции углеводорода, образуют среду, где могут быть растворены соединения вольфрама, тем самым способствуя каталитической активности каталитического компонента вольфрама. Следовательно предпочтительно, чтобы гомогенный катализатор содержал или состоял из соединений вольфрама, растворенных в растворителе, где растворитель содержит или состоит из одного или более алкиленгликолей.

Реактором также может быть реактор идеального вытеснения. Гетерогенный катализатор может подаваться в такой реактор идеального вытеснения в виде суспензии, или он может должным образом присутствовать в виде неподвижного слоя.

Время пребывания в реакторе может варьироваться. Предпочтительно, среднее время пребывания источника углеводорода в реакторе составляет, по меньшей мере, 1 мин.

(Под временем пребывания здесь понимают среднее время, затраченное материалом, текущим с объемной скоростью “ u ” через объем “ V ”, как дополнительно объясняется в руководстве “Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design” by A. Kayode Coker, published in 2001 by Butterworth Heinemann). Предпочтительно, среднее время пребывания источника углеводорода в реакторе составляет от 1 минуты или более до 6 часов или менее, более предпочтительно, от 3 минут или более до 2 часов, наиболее предпочтительно, от 5 минут или более до 45 минут или менее. Если источник углеводорода реагирует быстро, однако, среднее время пребывания также может быть меньше 5 минут, и даже меньше 3 минут.

Если применяют поток сырья в первый реактор, содержащий 20,0% масс. или более источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя, среднее время пребывания источника углеводорода в первом реакторе составляет, предпочтительно, 5 минут или более, более предпочтительно, 10 минут или более, и предпочтительно, 2 часа или менее, более предпочтительно, 45 минут или менее. Полагают, что такое длительное время пребывания может преимущественно способствовать превращению потока сырья с более высокой концентрацией источника углеводорода.

Предпочтительно, способом является непрерывный способ. Предпочтительно, непрерывный способ работает при среднечасовой скорости подачи сырья (ССПС), выраженной как масса источника углеводорода на массу переходного металла, выраженную как металл, в час, в интервале 0,01-100 ч⁻¹, предпочтительно, 0,05-10 ч⁻¹. Для практических целей, может применяться ССПС, составляющая 0,5-2,0 ч⁻¹.

Парциальное давление водорода, применяемое на стадии (i), предпочтительно составляет от 1,0 мегапаскаля (МПа) или более, предпочтительно, 2,0 МПа или более, более предпочтительно, 3,0 МПа или более до 16,0 МПа или менее, предпочтительно, 12,0 МПа или менее, более предпочтительно, 8,0 МПа или менее. Любое давление здесь является абсолютным давлением.

Общее давление во время реакции составляет, должным образом, по меньшей мере, 1,0 МПа, предпочтительно, по меньшей мере, 2,0 МПа абс., более предпочтительно, по меньшей мере, 3,0 МПа. Общее давление во время реакции составляет, должным образом, не более 16,0 МПа, более предпочтительно, не более 10,0 МПа. Предпочтительно, в реакторе создают давление водорода до добавления любого исходного материала. Специалист в данной области техники поймет, что давление при 20°C будет ниже, чем фактическое давление при температуре реакции. Давление на стадии (ii), при превращении обратно в 20°C, предпочтительно, равно давлению в интервале от 0,7 МПа или более до 8,0 МПа или менее.

Как объяснялось выше, давление может создаваться водородом или водородсодержащим газом, необязательно в сочетании с парциальными давлениями содержащегося реакционной смеси.

Предпочтительно поддерживать парциальное давление водорода при температуре

реакции в интервале от 1,0 МПа до 16,0 МПа, предпочтительно, в течение всей реакции. Поэтому водород или водородсодержащий газ, предпочтительно, вводят в реакционную смесь во время реакции, как описано выше.

Во время реакции, источник углеводорода может должным образом контактировать с водородом, и водород может должным образом потребляться. Следовательно, при взаимодействии, по меньшей мере, части источника углеводорода с водородом, водород предпочтительно добавляют.

Если способ является непрерывным или полунепрерывным способом, водород, предпочтительно, подают непрерывно или полунепрерывно.

В реакторе, по меньшей мере, часть источника углеводорода взаимодействует в присутствии водорода при температуре от 170°C или более до 270°C или менее. Более предпочтительно, температура составляет от 200°C или более до 250°C или менее. В реакторе может устанавливаться такой интервал температур до добавления любого исходного материала, и он может поддерживаться при температуре в этом интервале.

Как объясняется выше, не будучи связанными какой-либо теорией, полагают, что в среде, которая создается в реакционной зоне, могут существовать шестивалентные соединения вольфрама и пентавалентные соединения вольфрама, и что они могут быть такими соединениями вольфрама, которые эффективны при воздействии на связи углерод-углерод в сахарах для образования предшественников алкиленгликоля. Также полагают, что шестивалентные и пентавалентные соединения вольфрама могут откладываться, например, адсорбцией, на поверхность гетерогенного катализатора, и тем самым могут инактивировать гетерогенный катализатор.

Aiqin Wang et al., в статье, озаглавленной “One-Pot Conversion of cellulose to Ethylene Glycol with Multifunctional Tungsten-Based Catalysts” опубликованной в Accounts of Chemical Research (2013), том. 46, страницы 1377-1386, описывают одnoreакторное каталитическое превращение целлюлозы в этиленгликоль. Aiqin Wang et al. полагают, что при применении соединений вольфрама в сочетании с катализатором гидрирования, таким как Ni и Ru, растворенная H_xWO_3 является действительно каталитическим активным соединением для расщепления C-C, и реакция расщепления C-C целлюлозы проходит путем гомогенного катализа.

Не будучи связанными какой-либо теорией, авторы данного изобретения полагают, что активные соединения для отщепления части реакции гидрогенолиза могут в действительности содержать комплекс шестивалентного вольфрама и пентавалентного вольфрама. Полагают, что шестивалентный вольфрам может адсорбироваться на поверхности гетерогенного катализатора, и особенно его переходного металла, и восстанавливается до пентавалентного вольфрама, где пентавалентный вольфрам далее может снова десорбироваться с поверхности. Затем в растворе могут образовываться соединения $H_xW_3O_{10}$, комплекс шестивалентного вольфрама и пентавалентного вольфрама. Гетерогенный катализатор, содержащий один или более материалов, выбранных из переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, поэтому

может иметь две функции: (i) катализа гидрирования указанных предшественников алкиленгликоля до алкиленгликоля; и (ii) катализ восстановления шестивалентного вольфрама до пентавалентного вольфрама.

Авторы данного изобретения обнаружили, что при работе в течение длительного периода времени повышенное количество соединений вольфрама может откладываться на поверхность гетерогенного катализатора, и особенно его переходного металла, все больше препятствуя тому, чтобы гетерогенный катализатор катализировал гидрирование указанных предшественников алкиленгликоля, что вызывает снижение селективности к этиленгликолю. Такие соединения вольфрама могут адсорбироваться, могут образовывать комплексы или могут другим образом откладываться на поверхность переходного металла.

Следовательно, взаимодействием углеводородов в присутствии водорода в способе в соответствии с данным изобретением получают не только этиленгликоль, но также образуется отработанный гетерогенный катализатор, где отработанный гетерогенный катализатор предположительно обогащен отложениями соединений вольфрама.

Молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, отработанного гетерогенного катализатора, удаленного из реактора, таким образом, в среднем может быть выше, чем молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, гетерогенного катализатора, который подают в реактор. Например, если суспензия гетерогенного катализатора подается в проточный реактор с мешалкой (ПРМ), полагают, что гетерогенный катализатор, удаляемый из такого ПРО (т.е. в данном случае отработанный гетерогенный катализатор) содержит, в среднем, более высокое количество соединений вольфрама, отложившихся на его поверхности, чем гетерогенный катализатор, который подают в ПРМ.

Если применяют реактор идеального вытеснения, содержащий неподвижный слой, полагают, что гетерогенный катализатор после применения в реакции (т.е. в данном случае отработанный гетерогенный катализатор) содержит, в среднем, более высокое количество соединений вольфрама, отложенных на его поверхности, чем гетерогенный катализатор, с которого начинали применение.

После взаимодействия, по меньшей мере, части источника углеводорода, поток продукта реактора может быть удален из реактора. Этот поток продукта реактора должным образом содержит этиленгликоль (этан-1,2-диол), получаемый реакцией. Кроме того, поток продукта реактора может содержать другие соединения, такие как непрореагировавший источник углеводорода и один или более побочных продуктов, таких как диэтиленгликоль (2,2'-оксиди(этан-1-ол)), пропиленгликоль (пропан-1,2-диол), глицерин (пропан-1,2,3-триол), бутан-1,2-диол, бутан-1,3-диол, бутан-2,3-диол, бутан-1,4-диол, метанол, этанол, пропанол, бутанол, сорбит (гексан-1,2,3,4,5,6-гексол) и/или эритрит (бутан-1,2,3,4-тетраол). Пропиленгликоль может быть экономически интересным побочным продуктом, и может также считаться продуктом.

Стадия (ii) подходящим образом включает регенерацию отработанного

гетерогенного катализатора через удаление, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора. Стадия (ii) должным образом дает регенерированный гетерогенный катализатор.

Стадию (ii) предпочтительно проводят в отсутствие или по существу отсутствие водорода.

Регенерацию можно проводить любым способом, известным специалисту в данной области техники, для удаления соединений вольфрама из катализатора.

Более предпочтительно, по меньшей мере, часть отложившихся соединений вольфрама удаляют из отработанного гетерогенного катализатора промыванием отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью. Такая промывка должным образом дает промытый, регенерированный гетерогенный катализатор.

Промывочная жидкость предпочтительно содержит или состоит из алкиленгликоля, глицерина или другого полиола, раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида щелочноземельного металла или сочетания любых из них. Предпочтительно, такую промывочную жидкость выбирают из группы, состоящей из алкиленгликолей, смеси воды и алкиленгликоля, глицерина, смеси воды и глицерина, раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида щелочноземельного металла. Более предпочтительно, промывочной жидкостью является алкиленгликоль или смеси алкиленгликоля и воды. Примерами подходящих алкиленгликолей являются этиленгликоль, пропиленгликоль и бутиленгликоль. Наиболее предпочтительно промывочная жидкость содержит или состоит из этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля или их смеси, такой как смесь этиленгликоля/пропиленгликоля, смесь этиленгликоля/бутиленгликоля или смесь пропиленгликоля/бутиленгликоля.

Промывочная жидкость предпочтительно не содержит, или по существу не содержит соединения вольфрама.

Предпочтительные растворы гидроксида щелочного металла содержат водные растворы гидроксида натрия, гидроксида калия и их сочетания. Водный раствор гидроксида натрия особенно предпочтителен.

Промывка может проводиться в широком интервале температур. Предпочтительно, промывку отработанного катализатора проводят при температуре (также здесь называемой “температура промывки”) от 100°C или более, более предпочтительно, 150°C или более, еще более предпочтительно, 170°C или более и наиболее предпочтительно, 180°C или более до 300°C или менее, более предпочтительно, 250°C или менее и наиболее предпочтительно, 230°C или менее.

Количество применяемой промывочной жидкости широко варьируется. Предпочтительно, применяемый объем промывочной жидкости на массу катализатора составляет от 2 мл промывочной жидкости на грамм катализатора (2 мл/грамм) или более до 500 мл на грамм катализатора (500 мл/грамм) или менее. Более предпочтительно, применяемый объем промывочной жидкости на массу катализатора составляет от 10 мл/грамм или более до 100 мл/грамм или менее.

Для получения оптимальных результатов может быть предпочтительно последовательно применять две или более части, более предпочтительно, 2-5 частей промывочной жидкости. То есть, предпочтительно промывка отработанного гетерогенного катализатора включает две или более, более предпочтительно, 2-5, стадий промывки. Предпочтительно, каждая стадия промывки будет включать промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью и, необязательно, последующую сушку промытого отработанного гетерогенного катализатора. После промывки и сушки может быть начата следующая стадия промывки. Также может быть предпочтительно промывать отработанный гетерогенный катализатор непрерывно, подавая непрерывный поток промывочной жидкости на отработанный гетерогенный катализатор.

Если применяют две или более порций промывочной жидкости, возможно применять один и тот же тип промывочной жидкости для каждой порции, но также можно применять разные типы промывочных жидкостей для разных порций или промывочные жидкости с разной концентрацией для разных порций. Может быть предпочтительным применять сочетание промывочных жидкостей. Например, гетерогенный катализатор сначала может быть промыт одной промывочной жидкостью, и затем может быть промыт другой, отличающейся промывочной жидкостью.

Время, в течение которого промывают катализатор (также называемое здесь “время промывки”), также может варьироваться. Хорошие результаты уже могут быть достигнуты при применении времени промывки 1 час. Предпочтительно, промывку отработанного гетерогенного катализатора проводят при применении времени промывки от 15 минут или более до 16 часов или менее, более предпочтительно, от 0,5 часа или более до 12 часов или менее, и наиболее предпочтительно, от 1 часа или более до 8 часов или менее.

Сушка должным образом промытого и/или регенерированного гетерогенного катализатора может проводиться множеством методов.

Например, сушка может включать применение тепла и/или применение вакуума и/или применение инертного газа. Предпочтительно, промытый и/или регенерированный катализатор сушат в инертной атмосфере, предпочтительно, в потоке азота, с применением температуры от 100°C или более, более предпочтительно, 150°C или более, еще более предпочтительно, 170°C или более и наиболее предпочтительно, 180°C или более до 300°C или менее, более предпочтительно, 250°C или менее и наиболее предпочтительно, 230°C или менее.

Предпочтительно, поэтому стадия (ii) содержит или состоит из:

- промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью, например, описанной здесь промывочной жидкостью, с получением промытого регенерированного гетерогенного катализатора;
- сушку промытого регенерированного гетерогенного катализатора, предпочтительно в инертной атмосфере, более предпочтительно, в потоке инертного газа, такого как азот, предпочтительно, при применении температуры от 100°C или более до 300°C или менее, с получением высушенного регенерированного гетерогенного

катализатора.

Должным образом высушенный регенерированный гетерогенный катализатор может храниться в потоке инертного газа, таком как поток азота, при комнатной температуре (около 20°C) до повторного применения и/или рециркулирования.

Стадия (ii) может проводиться “in-situ” (т.е. внутри реактора) или “ex-situ” (т.е. вне реактора).

Если регенерацию проводят “in-situ”, по меньшей мере, часть отложившихся соединений вольфрама удаляют из отработанного гетерогенного катализатора внутри реактора. Это может быть предпочтительным способом, если гетерогенный катализатор присутствует в иммобилизованном виде, например, если гетерогенный катализатор присутствует в реакторе в неподвижном слое. В этом случае удаление отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора предпочтительно включает in-situ промывку отработанного гетерогенного катализатора. Промывка может проводиться периодически, например, чередованием потока, содержащего источник углеводорода, и потока, содержащего промывочную жидкость, как описано выше. Например, множество из двух или более реакторов может работать в амплитудном режиме где, в одно время, один или более реакторов работают в режиме реакции, где взаимодействует источник углеводорода, в то время как из одного или более других реакторов удаляют отложившиеся соединения вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора, например, промывкой.

Регенерация также может проводиться “ex-situ”. Это может быть предпочтительным способом, если реактором является суспензионный реактор, реактор с кипящим слоем, реактор с псевдоожиженным слоем, барботажный реактор, реактором с внешней петлей для рециркуляции или проточным реактором с мешалкой (ПРМ). Например, регенерация на стадии (ii) может включать:

- удаление, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;
- удаление, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;
- рециркулирование, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

Отработанный гетерогенный катализатор может быть удален из реактора порциями или непрерывно или периодически. Отработанный гетерогенный катализатор может быть включен в поток продукта реактора или может удаляться или выгружаться из реактора отдельным потоком.

Предпочтительно, стадия (ii) включает

- выведение, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;
- удаление, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отложившихся

соединений вольфрама из такого отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;

- рециркулирование периодически или непрерывно, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

Отработанный гетерогенный катализатор может быть выведен из реактора любым способом, известным специалисту в данной области техники. Весь или только часть присутствующего отработанного гетерогенного катализатора может быть выведена. При непрерывном способе, предпочтительно, часть отработанного гетерогенного катализатора непрерывно выводят.

Если отработанный гетерогенный катализатор удаляют из реактора в виде суспензии в жидкости, отработанный гетерогенный катализатор затем может быть выделен из такой суспензии, например, осаждением, декантированием, фильтрацией и/или центрифугированием. Любые электролиты, которые могут присутствовать, могут быть удалены с помощью одной или более ионообменных смол.

Затем часть или все отложившиеся соединения вольфрама могут быть удалены из отработанного гетерогенного катализатора.

Предпочтительно, любую *ex-situ* промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочными жидкостями проводят суспендированием или образованием взвеси отработанного гетерогенного катализатора в промывочной жидкости. Предпочтительно, такая суспензия или взвесь промывочной жидкости - гетерогенного катализатора содержит от 10 граммов/литр или более до 500 граммов/литр или менее гетерогенного катализатора. Для ускорения процесса промывки такая суспензия или взвесь может перемешиваться или смешиваться, например, перемешиванием. Такое смешивание, соответственно, перемешивание, может проводиться партиями, полунепрерывно или непрерывно. Например, промывка отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью удобным образом может проводиться с помощью динамического или статического смесителя. Предпочтительно, такую суспензию или взвесь отработанного гетерогенного катализатора в промывочной жидкости перемешивают, например, со скоростью от 20 или более до 2000 или менее оборотов в минуту. Предпочтения для промывочной жидкости, температуры промывки и времени промывки такие, как описаны выше.

Стадия (ii) должным образом дает регенерированный гетерогенный катализатор. Регенерированный гетерогенный катализатор может дополнительно содержать некоторый остаточный вольфрам, отложившийся на переходном металле. Соединения вольфрама, оставшиеся в регенерированном гетерогенном катализаторе, предпочтительно являются соединениями вольфрама, где вольфрам имеет степень окисления +4, +5 и/или +6. Более предпочтительно, соединения вольфрама содержит или состоят из диоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (IV)) и/или триоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (VI)). То есть, должным образом, регенерированный гетерогенный катализатор содержит оставшийся диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама,

отложившийся на переходных металлах. Средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в таком регенерированном гетерогенном катализаторе, однако, может должным образом быть ниже, чем средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в отработанном гетерогенном катализаторе. Более предпочтительно, массовое отношение общего количества соединений вольфрама (рассчитанное на основе металлического вольфрама) к переходному металлу (рассчитанное на основе металла) в регенерированном гетерогенном катализаторе ниже, чем массовое отношение общего количества соединений вольфрама (рассчитанное на основе металлического вольфрама) к переходному металлу (рассчитанное на основе металла) в отработанном гетерогенном катализаторе. Предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 30:1 или ниже, более предпочтительно, 20:1 или ниже, даже более предпочтительно, 10:1 или ниже, еще более предпочтительно, 5:1 (масс./масс.) или ниже, и наиболее предпочтительно, 2:1 (масс./масс.) или ниже. Должным образом, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 1:1000 или выше, более предпочтительно, 1:100 или выше.

Как показано в примерах, такой регенерированный гетерогенный катализатор может в определенных обстоятельствах работать на стадии (i) даже лучше, чем гетерогенный катализатор. Поэтому полагают, что регенерированный гетерогенный катализатор является новым и изобретательским сам по себе.

Поэтому в данном изобретении также представлена гетерогенная композиция катализатора, содержащая:

- один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов на подложке из носителя; и
- один или более соединений вольфрама, отложившихся на переходных металлах.

Предпочтения для переходного металла такие, как описаны здесь выше. Предпочтительно, гетерогенная композиция катализатора содержит рутений и/или никель. Более предпочтительно, переходным металлом является рутений или никель. Предпочтения для носителя такие, как описаны здесь выше. Предпочтительно, такой носитель содержит углерод или активированный уголь. Соединения вольфрама предпочтительно являются вилами вольфрама, где вольфрам имеет степень окисления +4, +5 и/или +6. Более предпочтительно, соединения вольфрама содержит или состоят из диоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (IV)) и/или триоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (VI)). То есть, предпочтительно, гетерогенная композиция катализатора содержит диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама, отложившийся на переходных металлах. Предпочтительно, новая гетерогенная композиция катализатора содержит от 1,0% масс. или более, более предпочтительно, 2,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 5,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла на основе

общей массы переходного металла и носителя. Если применяют поток сырья в реактор, содержащий от 20,0% масс. или более источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя, предпочтительно, применяют гетерогенный катализатор, содержащий от 5,0% масс. или более, более предпочтительно, 10,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла, по отношению к общей массе переходного металла и носителя. Полагают, что такая высокая загрузка переходного металла может преимущественно способствовать превращению потока сырья с более высокой концентрацией источника углеводорода.

Предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в новой гетерогенной композиции катализатора составляет 30:1 или ниже, более предпочтительно, 20:1 или ниже, даже более предпочтительно, 10:1 или ниже, еще более предпочтительно, 5:1 (масс./масс.) или ниже, и наиболее предпочтительно, 2:1 (масс./масс.) или ниже. Должным образом, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 1:1000 или выше, более предпочтительно, 1:100 или выше.

Стадия (iii) должным образом включает применение, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i).

Регенерированный гетерогенный катализатор может быть рециркулирован на стадию (i) любым способом, известным специалисту в данной области техники как подходящий. Например, регенерированный гетерогенный катализатор может быть смешан со свежим гетерогенным катализатором и суспендирован и/или взвешен в растворителе, таком как растворители, описанный выше для стадии (i).

Предпочтительно, в интервале от 1% масс. или более, более предпочтительно, 5% масс. или более, наиболее предпочтительно, 10% масс. или более до 100% масс. или менее, более предпочтительно, 95% масс. или менее регенерированного гетерогенного катализатора рециркулируют на стадию (i).

Поэтому, предпочтительно, стадия (i) включает взаимодействие, в реакторе, при температуре от 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, порции источника углеводорода в присутствии водорода; растворителя; гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и в присутствии:

(a) гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, и где гетерогенный катализатор не содержит или по существу не содержит вольфрам (этот гетерогенный катализатор также может быть назван свежим или прямогонным гетерогенным катализатором); и/или

(b) регенерированный гетерогенный катализатор, где регенерированный гетерогенный катализатор содержит вольфрам и один или более переходных металлов из

групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Более предпочтительно, регенерированный гетерогенный катализатор содержит соединения вольфрама, отложившиеся на переходные металлы. Другие предпочтения для регенерированного гетерогенного катализатора такие, как описаны выше для новой гетерогенной композиции катализатора.

Более предпочтительно, стадию (i) предпочтительно проводят в присутствии обоих:

(a) гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, и где гетерогенный катализатор не содержит или по существу не содержит вольфрам (этот гетерогенный катализатор также может быть назван свежим или прямогонным гетерогенным катализатором); и

(b) регенерированный гетерогенный катализатор, где регенерированный гетерогенный катализатор содержит вольфрам и один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Более предпочтительно, регенерированный гетерогенный катализатор содержит соединения вольфрама, отложившиеся на переходные металлы.

Способ иллюстрирован не ограничивающей фигурой 1.

На фигуре 1 показан способ, где этиленгликоль получают в проточном реакторе с мешалкой (101). Проточный реактор с мешалкой (101) работает при температуре 220°C, давлении 8 МПа и скоростью перемешивания 500 оборотов в минуту. Непрерывный поток (102) водного 10% масс. раствора глюкозы подают в проточный реактор с мешалкой (101). Кроме того, добавляют непрерывный поток (103) водного раствора вольфрамсодержащего гомогенного катализатора, содержащий 0,15% масс. вольфрамовой кислоты и 19% масс. глицерина, где водный раствор гомогенного катализатора доводят до pH 7 добавлением гидроксида натрия. В результате добавления гидроксида натрия образуется вольфрамат натрия. Затем непрерывный поток (104) водорода со скоростью 100 нормальных миллилитров в минуту подают в проточный реактор с мешалкой непрерывно перемешиваемый (101).

В реакторе, глюкоза превращается в этиленгликолевый продукт и один или более побочных продуктов. Раствор продукта, содержащий этиленгликоль и один или более побочных продуктов удаляют из реактора через поток (105). Реактор содержит суспензию (107), содержащую гетерогенный катализатор, суспендированный в реакционной смеси, где гетерогенный катализатор содержит 5% масс. рутения на подложке из активированного угля. Суспензию (107) перемешивают мешалкой (106), например, со скоростью 500-3000 оборотов в минуту (об./мин.).

Порцию суспензии (107) непрерывно удаляют через поток (110) и направляют на фильтровальное устройство (111). В фильтровальном устройстве (111) суспензию (107) фильтруют и разделяют на отработанный гетерогенный катализатор и жидкую реакционную смесь. Жидкую реакционную смесь рециркулируют в реактор через поток (112). Отработанный гетерогенный катализатор направляют через шнековый питатель (113)

в регенерирующую установку (114). В регенерирующей установке (114) отработанный гетерогенный катализатор сушат и промывают 3 раза 50/50 масс./масс. смесью этиленгликоля и бутиленгликоля с получением потока регенерированного гетерогенного катализатора, суспендированного в 50/50 масс./масс. смеси этиленгликоля и бутиленгликоля. Суспендированный регенерированный гетерогенный катализатор рециркулируют через поток (115) в проточный реактор с мешалкой (101). Необязательно дополнительный свежий гетерогенный катализатор добавляют через компенсирующий поток (116).

Изобретение далее иллюстрировано следующими не ограничивающими примерами.

Примеры 1-13 и сравнительный пример А:

Отработанный гетерогенный катализатор, содержащий рутений на активированном угле, получают реакцией глюкозы до этиленгликоля в присутствии водорода, гомогенного вольфрамсодержащего катализатора и гетерогенного катализатора, содержащего 5% масс. рутения на активированном угле (т.е. 5% масс. Ru/AC) в проточном реакторе с мешалкой при температуре около 220°C. Отработанный гетерогенный катализатор выделяют и затем сушат перед применением в примерах, перечисленных ниже.

В сравнительном примере А, отработанный гетерогенный катализатор не промывают.

Для каждого из примеров 1-13 и сравнительного примера А около 1,0 грамма высушенного отработанного гетерогенного катализатора взвешивают в круглодонной колбе. Затем количество в миллилитрах (мл) промывочных жидкостей, указанное в таблице 1, добавляют на грамм (г) отработанного гетерогенного катализатора, и отработанный гетерогенный катализатор суспендируют в промывочной жидкости. В примере 2 применяют водный раствор гидроксида натрия (NaOH/вода) в молярном отношении натрия к вольфраму (Na:W) 2:1.

Суспензию нагревают до температуры, указанной в таблице 1, и перемешивают в течение времени в часах, указанного в таблице 1. Выпаривание промывочной жидкости предотвращают установкой для кипения с обратным холодильником. Каждую суспензию перемешивают со скоростью 500 оборотов в минуту (об./мин.).

Затем суспензию охлаждают и фильтруют через 1 микрометровый (мкм) стеклянный фильтр с применением воронки Бюхнера (Whatmann стеклянный микроволоконный фильтр, № по каталогу 1821-042) с получением твердого остатка. Твердый остаток, оставшийся на фильтре, промывают 500 мл ультрачистой воды (MilliQ). Затем полученный твердый остаток сушат в течение ночи при 70°C в вакууме в вакуумной печи. Содержание вольфрама и рутения, и массовое отношение вольфрама к рутению в промытых и высушенных твердых остатках определяют анализом индуктивно связанной плазмы (ИСП), и результаты показаны в таблице 1. Массовые проценты, указанные в таблице 1, основаны на общей массе твердого остатка. Поэтому специалист в данной области техники поймет, что при повышении относительного массового процента металлического вольфрама, общая масса твердого остатка может повышаться и, следовательно, относительный массовый

процент рутения может снижаться, даже если абсолютное количество рутения в действительности остается равным.

Как показано в примерах 1 и 2, разница между водным раствором гидроксида натрия и глицерином в качестве промывочных растворителей относительно мала, но глицерин был более эффективным. Из начальных около 48% масс. вольфрама, около 19% масс. остается после промывки глицерином. При применении водного раствора гидроксида натрия в качестве промывочного растворителя, остается около 22% масс.

Экономически, будет предпочтительно применять (побочный) поток продукта из процесса, такой как 90:10 масс./масс. смесь этиленгликоля/пропиленгликоля (ЭГ/ПГ) в качестве промывочного растворителя. Как показано в примерах 3-7, такой побочный поток продукта может быть очень эффективен в качестве промывочного растворителя. Во всех случаях, содержание вольфрама в высушенном отработанном гетерогенном катализаторе после промывки ЭГ/ПГ было ниже, чем когда этот катализатор промывали водным раствором гидроксида натрия или глицерином. Эксперимент при 4 ч и 50 г/л ЭГ/ПГ растворителя дает содержание вольфрама около 14% масс. по сравнению с около 22% масс. и около 19% масс. с водным раствором гидроксида натрия и глицерина, соответственно.

Другим (побочным) потоком продукта из процесса может быть 50:50 масс./масс. азеотропная смесь этиленгликоля/бутиленгликоля (ЭГ/БГ). Как показано в примерах 8-14, и особенно при сравнении примеров 1, 2, 3 и 8 и 9, можно обнаружить, что такая смесь этиленгликоля/бутиленгликоля является наиболее эффективной промывочной жидкостью.

Как показано в таблице 1, время промывки и количество промывочной жидкости на грамм катализатора также варьируется. Как показано в примерах 3, 4 и 5, если продлить время промывки до 6 часов, содержание вольфрама значительно снижается независимо от соотношения промывочной жидкости к катализатору. Более короткое время промывки обычно дает более высокое содержание вольфрама, хотя этого не происходит, когда соотношение промывочной жидкости к катализатору было снижено.

Таблица 1

Пр.	Промывочная жидкость	Время промывки (ч)	Температура промывки (°C)	Промывочная жидкость на грамм катализатора (мл/г)	Остаточный W (% масс.)	Остаточный Ru (% масс.)	Массовое отношение W/Ru
А*	Нет	н.д.	н.д.	н.д.	48,0	1,5	31,8
1	Глицерин	4	200	50	19,3	3,0	6,5
2	NaOH/вода	4	200	50	22,2	3,1	7,1
3	ЭГ/ПГ (90/10)	4	200	50	13,5	3,5	3,8
4	ЭГ/ПГ (90/10)	6	200	100	4,4	3,8	1,2
5	ЭГ/ПГ (90/10)	6	200	33,3	4,4	3,8	1,2
6	ЭГ/ПГ (90/10)	2	200	50	16,8	3,2	5,3
7	ЭГ/ПГ (90/10)	2	200	33,3	11,0	3,6	3,1
8	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	50	5,9	3,9	1,5
9	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	50	7,3	3,8	1,9
10	ЭГ/БГ (50/50)	1	200	50	15,6	3,5	4,5
11	ЭГ/БГ (50/50)	2	200	10	15,7	3,1	5,1
12	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	10	14,5	3,2	4,6
13	ЭГ/БГ (50/50)	16	200	10	14,2	3,0	4,7

* Сравнительный пример

Примеры 14-19 и сравнительные примеры В и С:

Промытые и высушенные твердые остатки, полученные в примерах 1-13, представляют регенерированные гетерогенные катализаторы.

Для тестирования этих регенерированных гетерогенных катализаторов эквивалентное количество регенерированного катализатора из примеров 1, 3 и 9, соответствующее около 12,5 миллиграммам (мг) рутения, взвешивают в 6 мл жидкостном проточном реакторе с мешалкой с полным заполнением. Смесь 10% масс. глюкозы, 0,15% масс. H_2WO_4 , 0,18 граммов/литр NaOH и 19% масс. глицерина в воде подают непрерывно со скоростью 0,25 мл/мин. pH потока составляет около 7. ПРМ работает при температуре 220°C и давлении 8 МПа. Применяют поток водорода 100 нормальных миллилитров в минуту (Нмл/мин). (Нормальные литры в минуту отражают литры в минуту, скорректированные до стандартизированных условий температуры 0°C и абсолютного давления 1 атмосфера (соответствующего 0,101 МПа)).

Из выходящего потока реактора берут образец через 90 минут прогона и около 240 минут прогона и анализируют жидкостной хроматографией (ЖХ). Результаты представлены в таблице 2.

Для сравнения тот же тест проводят со свежим гетерогенным катализатором, содержащим 5% масс. рутений на активированном угле и без вольфрама. (см. сравнительные примеры В и С)

Тест с не промытым высушенным отработанным катализатором из сравнительного примера А останавливают из-за того, что наблюдают образование гуминов.

Как показывают результаты в таблице 2, применение регенерированных гетерогенных катализаторов дает, по меньшей мере, равную, но, по меньшей мере, для примеров 14-17 значительно лучшую селективность к этиленгликолю. Более того, регенерированные гетерогенные катализаторы могут применяться в течение нескольких часов.

Результаты из таблицы 2, следовательно, показывают, что если отработанный гетерогенный катализатор регенерируют удалением, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора, он может применяться повторно в способе получения этиленгликоля. В результате может быть получено увеличенное время прогона.

Таблица 2

Гетерогенный катализатор	Пример	Прогон (мин)	Превр. %	Масс. бал., %	Сел. ЭГ, %	Сел. ПГ, %
Свежий катализатор, содержащий 5% масс. рутения на активированном угле	В*	90	100,0	80,4	52,9	13,8
	С*	242	100,0	77,7	58,7	11,3
Регенерированный катализатор из примера 9 (промытый ЭГ/БГ)	14	90	99,8	91,3	67,8	12,1
	15	243	100,0	90,4	70,9	10,2
Регенерированный катализатор из примера 3 (промытый ЭГ/ПГ)	16	90	99,4	96,2	72,6	10,0
	17	240	100,0	87,8	68,4	11,3
Регенерированный катализатор из примера 1 (промытый глицерином)	18	90	99,7	71,9	53,6	9,4
	19	245	99,9	82,4	65,1	7,8

* Сравнительный пример

** Тест с не промытым высушенным отработанным катализатором из сравнительного примера А останавливают из-за того, что наблюдают образование гуминов.

ИЗМЕНЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЕТЕРОГЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Данное изобретение относится к способу получения этиленгликоля. Данное изобретение также относится к гетерогенной композиции катализаторов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Алкиленгликоли, такие как этиленгликоль, являются химическими веществами массового производства, которые могут применяться во множестве областей. Они могут применяться в качестве мономера при получении полиэфиров, таких как поли(этилентерефталат), поли(этиленнафтенат) или поли(этиленфурандикарбоксилат), но этиленгликоль также может применяться в среде для переноса тепла и композициях антифриза.

В последнее время прилагаются все большие усилия для производства алкиленгликолей из восполняемых ресурсов, таких как углеводороды. Обеспечивая получение алкиленгликолей, таких как этиленгликоль, из восполняемых ресурсов, зависимость от горючих ископаемых преимущественно снижается.

В статье, озаглавленной “From microcrystalline cellulose to hard- and softwood-based feedstocks: their hydrogenolysis to polyols over a highly efficient ruthenium-tungsten catalyst”, опубликованной 20 марта 2015 в томе 17 (5) Green Chemistry, Fabičovicová et al описан гидрогенолиз клеточных материалов до этиленгликоля с бифункциональным катализатором, Ru/W/AC, содержащим рутений и вольфрам на активированном угле. Бифункциональный Ru/W/AC катализатор готовят пропиткой активированного угля водным раствором гидрата метавольфрамата аммония с последующей сушкой. Получают предкатализатор W/AC, который пропитывают водным раствором нитрата нитрозила рутения с последующей сушкой и восстановлением в потоке водорода, с получением конечного Ru/W/AC катализатора. Проводят тесты с рециркулированием Ru/W/AC для тестирования стабильности этого катализатора. Бифункциональный Ru/W/AC катализатор применяют для гидрогенолиза целлюлозы в течение 3 часов при 493 K (соответствующих около 220°C). Затем раствор продукта фильтруют, и катализатор промывают деионизированной водой и сушат при 383 K в атмосфере воздуха. После сушки катализатор соскабливают с фильтра, повторно взвешивают и восстанавливают для следующего прогона. Fabičovicová et al. утверждают, что Ru/W/AC катализатор сохраняет стабильность во время шести циклов. В последнем (седьмом) прогон, т.е. через 21 час, выход полиолов снижается до 46,4% и распределение продукта значительно изменяется.

Для выяснения эффективности гетерогенного Ru/W/AC катализатора в свете взаимодействия растворимой водородистой вольфрамовой бронзы ($HxWO_3$), реакцию с Ru/W/AC катализатором, содержащим 36,7% вольфрама, сравнивают с реакцией с Ru/AC и вольфрамовой кислотой (H_2WO_4). Делают вывод, что выход этиленгликоля больше, если применять гетерогенный Ru/W/AC катализатор. Применение сочетания Ru/AC и H_2WO_4

дает более низкое образование этиленгликоля и более высокое образование сорбита. Следовательно, Fabičovicová et al. сфокусировались на применении гетерогенного бифункционального Ru/W/AC катализатора.

В US4072628 описан способ регенерации рутениевого катализатора на подложке, особенно рутенийсодержащего цеолитного катализатора, который применяют для превращения углеводорода в многоатомный спирт в присутствии водорода при повышенном давлении при температуре в интервале от около 100°C до около 200°C. Способ включает отделение катализатора из реакционной среды и контакт катализатора с разбавленным водным раствором водорастворимой кислоты, такой как серная кислота, хлористоводородной кислоты и фосфорной кислоты. Рутений присутствует в виде свободного металла, мелко диспергированного на поверхностях цеолита, который служит в качестве подложки и в качестве кислого катализатора для гидролиза полисахаридов. US4072628 описана необходимость в определенной кислотности и упоминается, что ионы щелочного металла, такого как натрий, являются разрушительными для активности катализатора. В примерах, иллюстрирующих повторное применение катализатора для превращения углеводородов, однако, в основном получают сорбит и не получают никаких алкиленгликолей, таких как этиленгликоль или пропиленгликоль.

В WO2016/114661 описан непрерывный способ получения этиленгликоля из источника углеводорода взаимодействием источника углеводорода с водородом. В способе, водород, источник углеводорода и жидкий разбавитель непрерывно загружают в проточный реактор с мешалкой (ПРМ), где присутствует система катализаторов. Описанная система катализаторов содержит соединение вольфрама и, по меньшей мере, один металл гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 Периодической Таблицы Элементов. В WO2016/114661 описано, что непрерывно смесь продукта, содержащую этиленгликоль и разбавитель, удаляют из проточного реактора с мешалкой; и затем непрерывно или периодически, по меньшей мере, соединение вольфрама добавляют в проточный реактор с мешалкой. В WO2016/114661 также поясняют, что если и до такой степени, что любой катализатор гидрогенолиза удаляется из ПРМ во время реакции, он может быть восполнен периодическим или непрерывным добавлением его в ПРМ.

В примерах WO2016/114661 иллюстрированы интересные результаты селективности в отношении этиленгликоля вплоть до около 60% масс., рассчитанные как массовый процент в исходящем потоке реактора, деленный на количество в граммах глюкозы, введенной в ПРМ. Время работы в экспериментах, однако, не превышает 7 часов. В WO2016/114661 упоминают, что образуются гумины, которые усиливают деактивацию катализатора и что, следовательно, превращение глюкозы снижается с течением времени. В CN 102643165 В (в компьютерном переводе) описан непрерывный способ реакции для катализа гидрокрекинга сахаров с получением этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля в реакторе. Растворимые компоненты катализатора частично рециркулируют обратно в реактор. US 2011/313210 относится к каталитическому способу образования, по меньшей мере, одного полиола из сырья, содержащего целлюлозу, который проводят непрерывно.

Способ включает непрерывный контакт водорода, воды и сырья, содержащего целлюлозу, с катализатором с получением выходящего потока, содержащего, по меньшей мере, один полиол, воду, водород и, по меньшей мере, один побочный продукт. Воду, водород и, по меньшей мере, один побочный продукт отделяют из исходящего потока и рециркулируют в реакционную зону. Полиол восстанавливают из исходящего потока. Способ может дополнительно содержать отделение катализатора из исходящего потока и рециркулирование катализатора в реакционную зону. В WO 2017/055289 описан способ получения гликолей из сырья, содержащего сахарид, с применением каталитического компонента с ретроальдольных каталитических способностей и первого катализатора гидрирования, содержащего элемент, выбранный из групп 8, 9 и 10 периодической таблицы. Способ может дополнительно включать отделение катализатора из исходящего потока и рециркулирование катализатора в реакционную зону.

Было бы достижением в данной области техники предоставить способ получения этиленгликоля из источника углеводорода, который обеспечил бы продолжительное время работы с экономически интересной селективностью в отношении этиленгликоля.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Такой способ был получен с помощью способа в соответствии с данным изобретением. Следовательно, в данном изобретении представлен непрерывный или полунепрерывный способ получения этиленгликоля из источника углеводорода, включающий:

(i) взаимодействие, в реакторе, при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, части источника углеводорода в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, с получением этиленгликоля и отработанного гетерогенного катализатора;

(ii) регенерацию отработанного гетерогенного катализатора удалением, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора; и

(iii) применение, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i).

Указанный выше способ преимущественно позволяет проводить способ получения этиленгликоля в течение длительного периода времени с экономически интересной селективностью в отношении этиленгликоля. Способ в соответствии с данным изобретением может преимущественно иметь время работы 50 часов или более, и даже 100 часов или более.

WO2016/114661 упомянуто предположение, что шестивалентный вольфрам может быть восстановлен до пятивалентного вольфрама в восстанавливающей атмосфере, которая создается в реакционной зоне в присутствии водорода и углеводородов. Не желая быть связанными какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что гетерогенный

катализатор, содержащий один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, является важным для катализа такого восстановления шестивалентного вольфрама до пятивалентного вольфрама. Также полагают, что если работать в течение длительного периода времени, повышенное количество соединений вольфрама вероятно откладывается на поверхность гетерогенного катализатора, все больше мешая гетерогенному катализатору катализировать гидрирование предшественников алкиленгликоля до алкиленгликоля, что вызывает снижение селективности к этиленгликолю.

Обнаружение этой ранее нераспознанной проблемы заставило изобретателей признать необходимость удаления отложившихся соединений вольфрама из гетерогенного катализатора.

Изобретение также относится к гетерогенной композиции катализатора, полученной или получаемой указанным выше способом. Было обнаружено, что регенерированный гетерогенный катализатор является новым и изобретательским сам по себе. Поэтому в данном изобретении также представлена подходящим образом выделенная гетерогенная композиция катализатора, содержащая:

- один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, на подложке из носителя; и
- один или более соединений вольфрама, отложившихся на переходные металлы, где массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, равное или ниже 10:1.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРЕТЖЕЙ

Изобретение иллюстрировано следующими чертежами:

На фигуре 1 показан способ в соответствии с данным изобретением, работающий в проточном реакторе с мешалкой с *ex-situ* удалением отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора, и рециркулирование регенерированного гетерогенного катализатора.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предпочтительно, перед стадией (i) проводят стадию, на которой источник углеводорода, растворитель, водород и гомогенный катализатор подают в реактор. Если он уже не присутствует (например, в реакторе с неподвижным слоем), гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, также может подаваться в реактор.

Под источником углеводорода здесь понимают источник углеводородов. Источник углеводорода может быть выбран из множества источников. Предпочтительно, источник углеводорода содержит один или более углеводородов, выбранных из группы, состоящей из полисахаридов, олигосахаридов, дисахаридов, моносахаридов и их смесей.

Подходящие примеры могут включать, предпочтительно восполняемые источники углеводородов, такие как целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, сахара, такие как сахароза,

манноза, арабиноза, фруктоза, глюкоза и их смеси. Источники углеводорода, которые содержат указанные выше углеводороды, могут включать сиропы декстрозы, сиропы мальтозы, сиропы сахарозы, сиропы глюкозы, кристаллическую сахарозу, кристаллическую глюкозу, пшеничный крахмал, кукурузный крахмал, картофельный крахмал, маниоковый крахмал и другие потоки, содержащие углеводород, например, потоки бумажной массы, отходы деревообработки, бумажные отходы, сельскохозяйственные отходы, целлюлозные остатки, восстановленные из бытовых отходов, бумагу, картон, сахарный тростник, сахарную свеклу, пшеницу, рожь, овес, кукурузу, рис, картофель, маниоку, другие сельскохозяйственные культуры и их сочетания. Эти потоки могут потребовать предобработки для экстрагирования углеводородов (например, мокрого помола в случае кукурузы) или для удаления компонентов, которые мешают данному процессу, таких как основные наполнители (например, удаления карбоната кальция в бумажных отходах). Таким образом, в способе в соответствии с данным изобретением можно применять природные источники, но также он может применяться для улучшения и полезного вторичного использования отходов. Предпочтительно, углеводороды в источнике углеводорода выбирают из группы, состоящей из целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала, глюкозы, сахарозы, глюкозы-олигомеров и их сочетаний. Так как целлюлоза вызывает трудности, которые отсутствуют в других источниках углеводорода, источник углеводорода наиболее предпочтительно выбирают из группы, состоящей из крахмала, гемицеллюлозы и гемицеллюлозных сахаров, глюкозы и их смесей. Наиболее предпочтительно, источник углеводорода содержит или состоит из глюкозы, фруктозы, сахарозы или их сочетания.

Соответственно, источник углеводорода может быть подан в первый реактор вместе с, по меньшей мере, частью растворителя. Более предпочтительно, источник углеводорода частично или полностью растворен в таком растворителе. Предпочтения для такого растворителя представлены ниже. Растворителем может быть, например, водная среда, органическая среда, включая алкиленгликоли, или смесь, содержащая воду, диолы и/или другие полиолы. Многие углеводороды растворимы в воде или смеси, содержащей воду, диолы и/или другие полиолы. Источник углеводорода также может подаваться в первый реактор в форме суспензии. Примеры таких суспензий включают водные смеси воды и гемицеллюлозы, гемицеллюлозных сахаров, глюкозы и/или крахмала.

Данный способ преимущественно позволяет подавать в первый реактор очень концентрированного сырья, содержащего источник углеводорода. При применении такого концентрированного сырья экономия процесса увеличивается. Такое сырье может подходящим образом содержать источник углеводорода и растворитель, например, воду и/или диолы и/или другие полиолы.

Предпочтительно, источник углеводорода подается в реактор в потоке сырья, содержащем источник углеводорода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 1,0% масс. (массового процента), предпочтительно, 2,0% масс. или более, более предпочтительно, 5,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 10,0% масс. или более,

и наиболее предпочтительно, 20,0% масс. или более источника углеводорода, до 90,0% масс. или менее, предпочтительно, 70,0% масс. или менее и более предпочтительно, 50,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Поток сырья, содержащий источник углеводорода в этом интервале концентрации может должным образом легко транспортироваться. Поток сырья также может состоять из только (100% масс.) источника углеводорода.

Для практических целей, источник углеводорода может подаваться в реактор потоком сырья, содержащим источник углеводорода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 2,0% масс. или более, более предпочтительно, 10,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Наиболее предпочтительно, поток сырья, содержащий или состоящий из источника углеводорода подают в реактор, где такой поток сырья содержит от 20,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя. Полагают, что такой поток сырья, содержащий 20,0% масс. или более источника углеводорода может сделать способ экономически более привлекательным. Такой растворитель может содержать любой из указанных ниже растворителей, но, предпочтительно, воду. Наиболее предпочтительно, источник углеводорода подают в реактор в потоке сырья, содержащем источник углеводорода и воду, где такой поток сырья содержит от 2,0% масс. или более до 30,0% масс. или менее источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и воды.

Предпочтительно, источник углеводорода непрерывно или периодически добавляют в реактор. Предпочтительно, источник углеводорода подают в реактор под слоем инертного газа, такого как азот.

Растворитель может подаваться как часть потока сырья, содержащего источник углеводорода, как описано выше. Также возможно подавать растворитель в реактор отдельно или независимо от источника углеводорода.

Предпочтительно, применяют поток сырья, содержащий источник углеводорода и растворитель. Концентрация источника углеводорода в таком потоке сырья может быть подходящим образом скорректирована так, чтобы подавать достаточное количество растворителя в реактор.

Растворитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из воды и, необязательно, одного или более указанных выше органических растворителей, таких как диолы и/или другие полиолы; и их смесей. Должным образом, растворитель может быть смесью воды и, необязательно, одного или более указанных выше органических растворителей. Алканола являются предпочтительными органическими растворителями. Такие алканола могут быть моно-алканами, предпочтительно, смешиваемыми с водой моно-алканами, такими как метанол, этанол, пропанол, бутанол и их смеси. Для способа в соответствии с данным изобретением такие легкие моно-алканола, однако, менее

предпочтительны. Алканолом также может быть смешиваемый с водой диол или другой полиол, например, этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, ксилит, сорбит или эритрит. Под диолом здесь понимают органическое соединение, содержащее две гидроксильные группы. Предпочтительно, растворитель содержит алкиленгликоль. Примеры предпочтительных алкиленгликолей включают этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль и их смеси. Применение алкиленгликоля особенно предпочтительно, так как было обнаружено, что диолы и/или полиолы, включая алкиленгликоли, способствуют растворению вольфрама или соединения вольфрама в растворителе, тем самым способствуя каталитической активности вольфрама или соединения вольфрама. Также было обнаружено, что селективность реакции к алкиленгликолям улучшается при применении алкиленгликоля в качестве компонента в растворителе. Не желая быть связанными какой-либо теорией, полагают, что вольфрам образует комплексы с алкиленгликолем, в то время как превращение в побочные продукты снижается. Более того, применение алкиленгликоля в качестве растворителя не предполагает введение постороннего реагента в реакционную смесь, что также является преимуществом. Предпочтительно, растворитель содержит или состоит из воды, одного или более алкиленгликолей, одного или более алканолов, необязательно, одного или более полиолов, или смеси двух или более из них.

Предпочтительно, растворитель непрерывно или периодически добавляют в реактор. Одновременно, часть растворителя может быть непрерывно или периодически отводиться из реактора.

Водород может подаваться в виде по существу чистого водорода. Альтернативно, водород может подаваться в форме смеси водорода и инертного газа. Инертный газ может быть должным образом выбран из азота, аргона, гелия, неона и их смесей. Объемное отношение водорода к инертному газу может варьироваться в значительном интервале. Должным образом, объемное отношение является не очень низким, так как реакции проходит хорошо при достаточно высоком парциальном давлении водорода. Следовательно, объемное отношение водорода к инертному газу может составлять от 1:1 до 1:0,01. Более предпочтительно, только водород применяют в качестве газа в способе в соответствии с данным изобретением.

Общее давление во время реакции включает давление пара растворителя и реагентов при применяемых температуре и давлении, в дополнение к парциальному давлению водорода и, если присутствует, парциальному давлению любого инертного газа. Предпочтения для общего давления представлены ниже.

Водород должным образом может подаваться через погружную трубку, например, погружную трубку рядом с мешалкой, или через распределитель, например, аэратор, в реактор. Через такую погружную трубку или распределитель, и необязательно через один или более механизмов перемешивания, водород может быть растворен в реакционной смеси. Предпочтительно, водород непрерывно или периодически добавляют в первый реактор.

Гомогенный катализатор и гетерогенный катализатор вместе здесь называют

системой катализаторов.

Гомогенный катализатор содержит вольфрам и также обозначен здесь как вольфрамсодержащий гомогенный катализатор.

Вольфрам может присутствовать в виде элементарного вольфрама или в виде соединения вольфрама. Гомогенный катализатор может должным образом содержать одно или более соединений вольфрама. Вольфрам или соединение(я) вольфрама должным образом могут быть растворены в реакционной смеси. Предпочтительно, вольфрам имеет степень окисления, по меньшей мере, +2. Более предпочтительно, вольфрам имеет степень окисления +4, +5 или +6. При растворении растворителе или, соответственно, в реакционной смеси, растворенный вольфрам или соединение вольфрама может образовывать комплексы с (другими) компонентами растворителя или, соответственно, реакционной смеси.

Гомогенный катализатор, подаваемый в реактор, может быть свежим гомогенным катализатором или рециркулированным гомогенным катализатором. Свежий гомогенный катализатор также называют здесь “прямогонный” гомогенный катализатор. Такой прямогонный гомогенный катализатор предпочтительно выбирают из группы, состоящей из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4) и соединений вольфрамата, таких как соли вольфрама, например, содержащие, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, например, вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или вольфрамат калия (K_2WO_4) или, например, содержащие вольфрамат аммония, и сочетания одного или более из них. Также возможно применять сочетание одного или более их них.

Должным образом, гомогенный катализатор, подаваемый в реактор, содержит рециркулированный гомогенный катализатор или сочетание прямогонного и рециркулированного гомогенного катализатора. Гомогенный катализатор, подаваемый в реактор в соответствии с данным изобретением может, например, содержать или состоять из рециркулированных соединений вольфрама, восстановленных, прямо или косвенно (например, через дистилляцию) из исходящего потока реактора.

Любой рециркулированный гомогенный катализатор может содержать вольфрам в виде комплекса с компонентами растворителя, в котором может быть растворен такой гомогенный катализатор. Рециркулированный гомогенный катализатор может должным образом содержать вольфрам в форме, полученной из предшествующего соединения вольфрама, такого как указанный выше прямогонный гомогенный катализатор, как изначально предусмотрено.

Предпочтительно, гомогенный катализатор содержит соединение вольфрама или вольфрам, полученный из соединения вольфрама, где такое соединение вольфрама выбирают из группы, состоящей из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамовой бронзы (присутствующей в виде H_xWO_3 или M_xWO_3 , где x является переменной меньше 1 (<1) и M является металлом, например, щелочным или щелочноземельным металлом), вольфрамата аммония, метавольфрамата аммония, паравольфрамата аммония, соединений вольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений метавольфрамата,

содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, соединений паравольфрамата, содержащих, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, оксида вольфрама (WO_3), гетерополисоединений вольфрама и их сочетаний. Вольфрамовая кислота (H_2WO_4), вольфрамовая бронза (H_xWO_3) и соединения вольфрамата, содержащие, по меньшей мере, один элемент группы 1 или 2, например, вольфрамат натрия (Na_2WO_4) или вольфрамат калия (K_2WO_4), являются предпочтительными. Наиболее предпочтительно, гомогенный катализатор содержит соединение вольфрама или вольфрам, полученный из соединения вольфрама, где таким соединением вольфрама является вольфрамат натрия и/или вольфрамовая кислота и/или вольфрамовая бронза.

Было обнаружено, что каталитическая активность вольфрама или соединения вольфрама предпочтительно повышается, если вольфрам или, должным образом, соединение вольфрама растворено. Предпочтительно, гомогенный катализатор непрерывно или периодически добавляют в реактор. Предпочтительно, такой непрерывно или периодически подаваемый гомогенный катализатор содержит вольфрам, который имеет степень окисления, по меньшей мере, +2. Предпочтительно, гомогенный катализатор выбирают из группы, состоящей из вольфрамовой кислоты (H_2WO_4), вольфрамовой бронзы (H_xWO_3), вольфрамата натрия, растворенного иона вольфрамата, растворенного иона метавольфрамата и растворенного иона паравольфрамата.

Так как вольфрам может присутствовать в таком множестве форм, вольфрам и/или соединения вольфрама также обозначены здесь как соединения вольфрама. Под соединениями вольфрама здесь понимают любое соединение, содержащее элемент вольфрам в любом виде или форме или степени окисления.

При (частичном) окислении соединения вольфрама также означены здесь как соединения вольфрамата. Под соединениями вольфрамата здесь понимают любое соединение, содержащее связь вольфрам-оксид. Примеры соединений вольфрамата включают диоксид вольфрама и триоксид вольфрама и вольфрамовую бронзу.

Предпочтительно, гомогенный катализатор растворен в растворителе. Таким растворителем может быть любой растворитель, описанный выше. Композиция растворителя может варьироваться во время процесса. Пока реакцию проводят в реакторе, растворитель может быть образован самой реакционной смесью.

Количество вольфрама, которое подается в реактор, предпочтительно таково, что его концентрация в реакторе остается по существу постоянной. Под по существу постоянной здесь понимают то, что разница между наибольшим и наименьшим количеством вольфрама не составляет более 10% от среднего количества вольфрама в реакторе. Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением является непрерывным или полунепрерывным способом. Предпочтительно, соединение вольфрама непрерывно или периодически добавляют в реактор. В то же время часть соединения вольфрама может непрерывно или периодически выводиться из реактора, должным образом через поток продукта реактора. Хотя вольфрам возможно добавлять периодически, предпочтительно обеспечивать непрерывное добавление вольфрама в реактор. Более предпочтительно,

соединение вольфрама добавляют в реактор в виде раствора соединения вольфрама в растворителе.

Предпочтительно, концентрация соединения вольфрама в реакционной смеси во время реакции варьируется от 0,01% масс. или более (соответствует 100 массовым частям на миллион (масс.ч./млн.)) до 10,0% масс. или менее вольфрама (рассчитанное как металлический вольфрам), по отношению к общей массе реакционной смеси. Более предпочтительно, концентрация соединения вольфрама в реакционной смеси во время реакции варьируется от 0,01% масс., предпочтительно, 0,05% масс. или более до 5,0% масс. или менее, до 1,0% масс. или менее или даже 0,5% масс. или менее вольфрама (рассчитанное как металлический вольфрам), по отношению к общей массе реакционной смеси.

Гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Переходные металлы могут быть выбраны из широкого спектра переходных металлов. Предпочтительно, один или более переходных металлов выбирают из группы, состоящей из Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os и их сочетаний. Более предпочтительно, один или более переходных металлов выбирают из группы, состоящей из Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir и их сочетаний. Было обнаружено, что эти металлы дают хороший выход. Переходный металл должным образом может присутствовать в своей металлической форме или в виде его гидрида или оксида или в виде другого соединения. Как объясняется ниже, также возможно, чтобы переходный металл присутствовал в частично вольфрамированной форме.

Гетерогенный катализатор предпочтительно, содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, на подложке из носителя. Носитель может быть выбран из широкого спектра известных носителей. Подходящие носители включают активированный уголь, диоксид кремния, диоксид циркония, оксид алюминия, диоксид кремния-оксид алюминия, диоксид титана, оксид ниобия, оксид железа, оксид олова, оксид цинка, диоксид кремния-диоксид циркония, цеолитные алюмосиликаты, титаносиликаты, оксид магния, карбид кремния, глины и их сочетания. Под активированным углем здесь понимают аморфную форму углерода с площадью поверхности, по меньшей мере, 800 м²/г. Такой активированный уголь должным образом имеет пористую структуру. Наиболее предпочтительными носителями являются активированный уголь, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия и оксид алюминия. Даже более предпочтительно, катализатор содержит рутений и/или никель в качестве переходного металла, и активированный уголь в качестве носителя. Наиболее предпочтительно, первый гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля и/или второй гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля. Наиболее предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит рутений, предпочтительно, на подложке из активированного угля.

Гетерогенный катализатор, например, может присутствовать в виде эмульсии,

суспензии или неподвижного слоя. Предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит в от 1,0% масс. или более, более предпочтительно, 2,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 5,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее переходного металла, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла, на основе общей массы переходного металла и носителя.

Возможно, чтобы гетерогенный катализатор содержал более одного металла. Должным образом, гетерогенный катализатор может содержать, по меньшей мере, один благородный металл, выбранный из группы, состоящей из Pd, Pt, Ru, Rh и Ir, в сочетании со вторым переходным металлом, выбранным из группы переходных металлов из групп 8, 9 или 10 Периодической Таблицы Элементов. Гетерогенные катализаторы, например, могут содержать сочетание металлов, например, Ni/Ir, Ni/Pt, Ni/Pd, Ni/Ru, Ru/Ir, Ru/Pt или Ru/Pd.

Как объясняется более подробно ниже, полагают, что во время реакции соединения вольфрама могут откладываться на гетерогенный катализатор. Поэтому, по меньшей мере, часть гетерогенного катализатора может содержать вольфрам в дополнение к одному или более переходных металлов из групп 8,9 и 10 Периодической Таблицы Элементов.

Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением является непрерывным или полунепрерывным способом. В таком непрерывном или полунепрерывном способе суспензия гетерогенного катализатора, например, вместе с растворителем, может периодически или непрерывно подаваться в реактор. Предпочтительно, такая суспензия гетерогенного катализатора содержит от 5% масс. или более до 90% масс. или менее, более предпочтительно, 70% масс. или менее, наиболее предпочтительно, 50% масс. или менее гетерогенного катализатора, на основе общей массы такой суспензии. Предпочтительно, такой суспензией является суспензия гетерогенного катализатора в воде и/или алкиленгликоле, например, этиленгликоле и/или пропиленгликоле и/или бутиленгликоле и/или полиоле.

Массовое отношение общего количества соединения вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующего в реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в реакторе может варьироваться в широком интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, предпочтительно составляют от 1:3000 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)). Более предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, подаваемых в первый реактор, предпочтительно составляет от 1:200 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)).

Массовое отношение общего количества соединения вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующего в реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в реакторе может варьироваться в широком интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, предпочтительно составляют от 1:3000 или более до 50:1

или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)). Более предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, подаваемых в первый реактор, предпочтительно составляет от 1:200 или более до 50:1 или менее (массовое отношение металлического вольфрама:переходного металла (масс./масс.)).

Более предпочтительно, молярное отношение числа молей вольфрама к общему количеству молей переходного металла, все в расчете на металл, присутствующих в реакторе, предпочтительно, составляет от 1:1 или более до 25:1 или менее, более предпочтительно, от 2:1 или более до 20:1 или менее (металлический вольфрам:переходный металл (моль/моль)).

Также молярное отношение числа молей вольфрама к общему количеству молей переходного металла, все в расчете на металл, присутствующих в реакторе, предпочтительно, составляет от 1:1 или более до 25:1 или менее, более предпочтительно, от 2:1 или более до 20:1 или менее (металлический вольфрам:переходный металл (моль/моль)).

Концентрация соединения вольфрама, рассчитанная как металлический вольфрам, по отношению к массе источника углеводорода, введенного в реактор, предпочтительно составляет от 0,1% масс. или более, более предпочтительно, от 1% масс. или более до 50% масс. или менее, более предпочтительно, 35% масс. или менее. Даже более предпочтительно, концентрация соединения вольфрама, рассчитанная как металлический вольфрам, по отношению к массе источника углеводорода, введенного в реактор, предпочтительно составляет 0,2% масс. или более, более предпочтительно, 2% масс. или более до 25% масс. или менее.

Концентрация переходного металла, вводимого в час в первый реактор, на основе массы источника углеводорода, вводимого в час в первый реактор, предпочтительно, варьируется от 0,001% масс. или более, более предпочтительно, от 0,01% масс. или более, даже более предпочтительно, от 0,1% масс. или более, еще более предпочтительно, от 0,2% масс. или более до 2,0% масс. или менее, более предпочтительно, 1,0% масс. или менее.

Стадия (i) должным образом включает взаимодействие, в реакторе, при температуре 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, части источника углеводородов в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8,9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Такая стадия (i) должным образом дает этиленгликоль и отработанный гетерогенный катализатор.

Реактор может быть реактором любого типа, подходящего для производства этиленгликоля из источника углеводорода. Предпочтительно, реактор является перемешивающим или смесительным реактором. Реактор, например, может быть суспензионным реактором, реактором с кипящим слоем, реактором с псевдоожиженным слоем, барботажным реактором, реактором с внешней петлей для рециркуляции или

проточным реактором с мешалкой (ПРМ) или реактором с механическим перемешиванием другого типа. Наиболее предпочтительно, реактор является проточным реактором с мешалкой (ПРМ). Применение ПРМ очень предпочтительно для данного способа, так как ПРМ обеспечивает превосходные средства для разбавления конечной концентрации углеводорода в ПРМ, в то время как поток сырья может содержать высокую концентрацию углеводорода. В то же время алкиленгликоли, которые получают в результате реакции углеводорода, образуют среду, где могут быть растворены соединения вольфрама, тем самым способствуя каталитической активности каталитического компонента вольфрама. Следовательно предпочтительно, чтобы гомогенный катализатор содержал или состоял из соединений вольфрама, растворенных в растворителе, где растворитель содержит или состоит из одного или более алкиленгликолей.

Реактором также может быть реактор идеального вытеснения. Гетерогенный катализатор может подаваться в такой реактор идеального вытеснения в виде суспензии, или он может должным образом присутствовать в виде неподвижного слоя.

Время пребывания в реакторе может варьироваться. Предпочтительно, среднее время пребывания источника углеводорода в реакторе составляет, по меньшей мере, 1 мин. (Под временем пребывания здесь понимают среднее время, затраченное материалом, текущим с объемной скоростью “ u ” через объем “ V ”, как дополнительно объясняется в руководстве “Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design” by A. Kayode Coker, published in 2001 by Butterworth Heinemann). Предпочтительно, среднее время пребывания источника углеводорода в реакторе составляет от 1 минуты или более до 6 часов или менее, более предпочтительно, от 3 минут или более до 2 часов, наиболее предпочтительно, от 5 минут или более до 45 минут или менее. Если источник углеводорода реагирует быстро, однако, среднее время пребывания также может быть меньше 5 минут, и даже меньше 3 минут.

Если применяют поток сырья в первый реактор, содержащий 20,0% масс. или более источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя, среднее время пребывания источника углеводорода в первом реакторе составляет, предпочтительно, 5 минут или более, более предпочтительно, 10 минут или более, и предпочтительно, 2 часа или менее, более предпочтительно, 45 минут или менее. Полагают, что такое длительное время пребывания может преимущественно способствовать превращению потока сырья с более высокой концентрацией источника углеводорода.

Предпочтительно, способом является непрерывный способ. Предпочтительно, непрерывный способ работает при среднечасовой скорости подачи сырья (ССПС), выраженной как масса источника углеводорода на массу переходного металла, выраженную как металл, в час, в интервале 0,01-100 ч⁻¹, предпочтительно, 0,05-10 ч⁻¹. Для практических целей, может применяться ССПС, составляющая 0,5-2,0 ч⁻¹.

Парциальное давление водорода, применяемое на стадии (i), предпочтительно составляет от 1,0 мегапаскаля (МПа) или более, предпочтительно, 2,0 МПа или более, более

предпочтительно, 3,0 МПа или более до 16,0 МПа или менее, предпочтительно, 12,0 МПа или менее, более предпочтительно, 8,0 МПа или менее. Любое давление здесь является абсолютным давлением.

Общее давление во время реакции составляет, должным образом, по меньшей мере, 1,0 МПа, предпочтительно, по меньшей мере, 2,0 МПа абс., более предпочтительно, по меньшей мере, 3,0 МПа. Общее давление во время реакции составляет, должным образом, не более 16,0 МПа, более предпочтительно, не более 10,0 МПа. Предпочтительно, в реакторе создают давление водорода до добавления любого исходного материала. Специалист в данной области техники поймет, что давление при 20°C будет ниже, чем фактическое давление при температуре реакции. Давление на стадии (ii), при превращении обратно в 20°C, предпочтительно, равно давлению в интервале от 0,7 МПа или более до 8,0 МПа или менее.

Как объяснялось выше, давление может создаваться водородом или водородсодержащим газом, необязательно в сочетании с парциальными давлениями содержащегося реакционной смеси.

Предпочтительно поддерживать парциальное давление водорода при температуре реакции в интервале от 1,0 МПа до 16,0 МПа, предпочтительно, в течение всей реакции. Поэтому водород или водородсодержащий газ, предпочтительно, вводят в реакционную смесь во время реакции, как описано выше.

Во время реакции, источник углеводорода может должным образом контактировать с водородом, и водород может должным образом потребляться. Следовательно, при взаимодействии, по меньшей мере, части источника углеводорода с водородом, водород предпочтительно добавляют.

Если способ является непрерывным или полунепрерывным способом, водород, предпочтительно, подают непрерывно или полунепрерывно.

В реакторе, по меньшей мере, часть источника углеводорода взаимодействует в присутствии водорода при температуре от 170°C или более до 270°C или менее. Более предпочтительно, температура составляет от 200°C или более до 250°C или менее. В реакторе может устанавливаться такой интервал температур до добавления любого исходного материала, и он может поддерживаться при температуре в этом интервале.

Как объясняется выше, не будучи связанными какой-либо теорией, полагают, что в среде, которая создается в реакционной зоне, могут существовать шестивалентные соединения вольфрама и пентавалентные соединения вольфрама, и что они могут быть такими соединениями вольфрама, которые эффективны при воздействии на связи углерод-углерод в сахарах для образования предшественников алкиленгликоля. Также полагают, что шестивалентные и пентавалентные соединения вольфрама могут откладываться, например, адсорбцией, на поверхность гетерогенного катализатора, и тем самым могут инактивировать гетерогенный катализатор.

Aiqin Wang et al., в статье, озаглавленной “One-Pot Conversion of cellulose to Ethylene Glycol with Multifunctional Tungsten-Based Catalysts” опубликованной в Accounts of

Chemical Research (2013), том. 46, страницы 1377-1386, описывают однореакторное каталитическое превращение целлюлозы в этиленгликоль. Aiqin Wang et al. полагают, что при применении соединений вольфрама в сочетании с катализатором гидрирования, таким как Ni и Ru, растворенная H_xWO_3 является действительно каталитическим активным соединением для расщепления C-C, и реакция расщепления C-C целлюлозы проходит путем гомогенного катализа.

Не будучи связанными какой-либо теорией, авторы данного изобретения полагают, что активные соединения для отщепления части реакции гидрогенолиза могут в действительности содержать комплекс шестивалентного вольфрама и пентавалентного вольфрама. Полагают, что шестивалентный вольфрам может адсорбироваться на поверхности гетерогенного катализатора, и особенно его переходного металла, и восстанавливается до пентавалентного вольфрама, где пентавалентный вольфрам далее может снова десорбироваться с поверхности. Затем в растворе могут образовываться соединения $H_xW_3O_{10}$, комплекс шестивалентного вольфрама и пентавалентного вольфрама. Гетерогенный катализатор, содержащий один или более материалов, выбранных из переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, поэтому может иметь две функции: (i) катализа гидрирования указанных предшественников алкиленгликоля до алкиленгликоля; и (ii) катализ восстановления шестивалентного вольфрама до пентавалентного вольфрама.

Авторы данного изобретения обнаружили, что при работе в течение длительного периода времени повышенное количество соединений вольфрама может откладываться на поверхность гетерогенного катализатора, и особенно его переходного металла, все больше препятствуя тому, чтобы гетерогенный катализатор катализировал гидрирование указанных предшественников алкиленгликоля, что вызывает снижение селективности к этиленгликолю. Такие соединения вольфрама могут адсорбироваться, могут образовывать комплексы или могут другим образом откладываться на поверхность переходного металла.

Следовательно, взаимодействием углеводородов в присутствии водорода в способе в соответствии с данным изобретением получают не только этиленгликоль, но также образуется отработанный гетерогенный катализатор, где отработанный гетерогенный катализатор предположительно обогащен отложениями соединений вольфрама.

Молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, отработанного гетерогенного катализатора, удаленного из реактора, таким образом, в среднем может быть выше, чем молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, гетерогенного катализатора, который подают в реактор. Например, если суспензия гетерогенного катализатора подается в проточный реактор с мешалкой (ПРМ), полагают, что гетерогенный катализатор, удаляемый из такого ПРО (т.е. в данном случае отработанный гетерогенный катализатор) содержит, в среднем, более высокое количество соединений вольфрама, отложившихся на его поверхности, чем гетерогенный катализатор, который подают в ПРМ.

Если применяют реактор идеального вытеснения, содержащий неподвижный слой, полагают, что гетерогенный катализатор после применения в реакции (т.е. в данном случае отработанный гетерогенный катализатор) содержит, в среднем, более высокое количество соединений вольфрама, отложенных на его поверхности, чем гетерогенный катализатор, с которого начинали применение.

После взаимодействия, по меньшей мере, части источника углеводорода, поток продукта реактора может быть удален из реактора. Этот поток продукта реактора должным образом содержит этиленгликоль (этан-1,2-диол), получаемый реакцией. Кроме того, поток продукта реактора может содержать другие соединения, такие как непрореагировавший источник углеводорода и один или более побочных продуктов, таких как диэтиленгликоль (2,2'-оксиди(этан-1-ол)), пропиленгликоль (пропан-1,2-диол), глицерин (пропан-1,2,3-триол), бутан-1,2-диол, бутан-1,3-диол, бутан-2,3-диол, бутан-1,4-диол, метанол, этанол, пропанол, бутанол, сорбит (гексан-1,2,3,4,5,6-гексол) и/или эритрит (бутан-1,2,3,4-тетраол). Пропиленгликоль может быть экономически интересным побочным продуктом, и может также считаться продуктом.

Стадия (ii) подходящим образом включает регенерацию отработанного гетерогенного катализатора через удаление, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора. Стадия (ii) должным образом дает регенерированный гетерогенный катализатор.

Стадию (ii) предпочтительно проводят в отсутствие или по существу отсутствие водорода.

Регенерацию можно проводить любым способом, известным специалисту в данной области техники, для удаления соединений вольфрама из катализатора.

Более предпочтительно, по меньшей мере, часть отложившихся соединений вольфрама удаляют из отработанного гетерогенного катализатора промыванием отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью. Такая промывка должным образом дает промытый, регенерированный гетерогенный катализатор.

Промывочная жидкость предпочтительно содержит или состоит из алкиленгликоля, глицерина или другого полиола, раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида щелочноземельного металла или сочетания любых из них. Предпочтительно, такую промывочную жидкость выбирают из группы, состоящей из алкиленгликолей, смеси воды и алкиленгликоля, глицерина, смеси воды и глицерина, раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида щелочноземельного металла. Более предпочтительно, промывочной жидкостью является алкиленгликоль или смеси алкиленгликоля и воды. Примерами подходящих алкиленгликолей являются этиленгликоль, пропиленгликоль и бутиленгликоль. Наиболее предпочтительно промывочная жидкость содержит или состоит из этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля или их смеси, такой как смесь этиленгликоля/пропиленгликоля, смесь этиленгликоля/бутиленгликоля или смесь пропиленгликоля/бутиленгликоля.

Промывочная жидкость предпочтительно не содержит, или по существу не

содержит соединения вольфрама.

Предпочтительные растворы гидроксида щелочного металла содержат водные растворы гидроксида натрия, гидроксида калия и их сочетания. Водный раствор гидроксида натрия особенно предпочтителен.

Промывка может проводиться в широком интервале температур. Предпочтительно, промывку отработанного катализатора проводят при температуре (также здесь называемой “температура промывки”) от 100°C или более, более предпочтительно, 150°C или более, еще более предпочтительно, 170°C или более и наиболее предпочтительно, 180°C или более до 300°C или менее, более предпочтительно, 250°C или менее и наиболее предпочтительно, 230°C или менее.

Количество применяемой промывочной жидкости широко варьируется. Предпочтительно, применяемый объем промывочной жидкости на массу катализатора составляет от 2 мл промывочной жидкости на грамм катализатора (2 мл/грамм) или более до 500 мл на грамм катализатора (500 мл/грамм) или менее. Более предпочтительно, применяемый объем промывочной жидкости на массу катализатора составляет от 10 мл/грамм или более до 100 мл/грамм или менее.

Для получения оптимальных результатов может быть предпочтительно последовательно применять две или более части, более предпочтительно, 2-5 частей промывочной жидкости. То есть, предпочтительно промывка отработанного гетерогенного катализатора включает две или более, более предпочтительно, 2-5, стадий промывки. Предпочтительно, каждая стадия промывки будет включать промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью и, необязательно, последующую сушку промытого отработанного гетерогенного катализатора. После промывки и сушки может быть начата следующая стадия промывки. Также может быть предпочтительно промывать отработанный гетерогенный катализатор непрерывно, подавая непрерывный поток промывочной жидкости на отработанный гетерогенный катализатор.

Если применяют две или более порций промывочной жидкости, возможно применять один и тот же тип промывочной жидкости для каждой порции, но также можно применять разные типы промывочных жидкостей для разных порций или промывочные жидкости с разной концентрацией для разных порций. Может быть предпочтительным применять сочетание промывочных жидкостей. Например, гетерогенный катализатор сначала может быть промыт одной промывочной жидкостью, и затем может быть промыт другой, отличающейся промывочной жидкостью.

Время, в течение которого промывают катализатор (также называемое здесь “время промывки”), также может варьироваться. Хорошие результаты уже могут быть достигнуты при применении времени промывки 1 час. Предпочтительно, промывку отработанного гетерогенного катализатора проводят при применении времени промывки от 15 минут или более до 16 часов или менее, более предпочтительно, от 0,5 часа или более до 12 часов или менее, и наиболее предпочтительно, от 1 часа или более до 8 часов или менее.

Сушка должным образом промытого и/или регенерированного гетерогенного

катализатора может проводиться множеством методов.

Например, сушка может включать применение тепла и/или применение вакуума и/или применение инертного газа. Предпочтительно, промытый и/или регенерированный катализатор сушат в инертной атмосфере, предпочтительно, в потоке азота, с применением температуры от 100°C или более, более предпочтительно, 150°C или более, еще более предпочтительно, 170°C или более и наиболее предпочтительно, 180°C или более до 300°C или менее, более предпочтительно, 250°C или менее и наиболее предпочтительно, 230°C или менее.

Предпочтительно, поэтому стадия (ii) содержит или состоит из:

- промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью, например, описанной здесь промывочной жидкости, с получением промытого регенерированного гетерогенного катализатора;
- сушку промытого регенерированного гетерогенного катализатора, предпочтительно в инертной атмосфере, более предпочтительно, в потоке инертного газа, такого как азот, предпочтительно, при применении температуры от 100°C или более до 300°C или менее, с получением высушенного регенерированного гетерогенного катализатора.

Должным образом высушенный регенерированный гетерогенный катализатор может храниться в потоке инертного газа, таком как поток азота, при комнатной температуре (около 20°C) до повторного применения и/или рециркулирования.

Стадия (ii) может проводиться “in-situ” (т.е. внутри реактора) или “ex-situ” (т.е. вне реактора).

Если регенерацию проводят “in-situ”, по меньшей мере, часть отложившихся соединений вольфрама удаляют из отработанного гетерогенного катализатора внутри реактора. Это может быть предпочтительным способом, если гетерогенный катализатор присутствует в иммобилизованном виде, например, если гетерогенный катализатор присутствует в реакторе в неподвижном слое. В этом случае удаление отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора предпочтительно включает in-situ промывку отработанного гетерогенного катализатора. Промывка может проводиться периодически, например, чередованием потока, содержащего источник углеводорода, и потока, содержащего промывочную жидкость, как описано выше. Например, множество из двух или более реакторов может работать в амплитудном режиме где, в одно время, один или более реакторов работают в режиме реакции, где взаимодействует источник углеводорода, в то время как из одного или более других реакторов удаляют отложившиеся соединения вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора, например, промывкой.

Регенерация также может проводиться “ex-situ”. Это может быть предпочтительным способом, если реактором является суспензионный реактор, реактор с кипящим слоем, реактор с псевдоожиженным слоем, барботажный реактор, реактором с внешней петлей для рециркуляции или проточным реактором с мешалкой (ПРМ). Например, регенерация на

стадии (ii) может включать:

- удаление, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;
- удаление, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;
- рециркулирование, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

Отработанный гетерогенный катализатор может быть удален из реактора порциями или непрерывно или периодически. Отработанный гетерогенный катализатор может быть включен в поток продукта реактора или может удаляться или выгружаться из реактора отдельным потоком.

Предпочтительно, стадия (ii) включает

- выведение, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;
- удаление, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из такого отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;
- рециркулирование периодически или непрерывно, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

Отработанный гетерогенный катализатор может быть выведен из реактора любым способом, известным специалисту в данной области техники. Весь или только часть присутствующего отработанного гетерогенного катализатора может быть выведена. При непрерывном способе, предпочтительно, часть отработанного гетерогенного катализатора непрерывно выводят.

Если отработанный гетерогенный катализатор удаляют из реактора в виде суспензии в жидкости, отработанный гетерогенный катализатор затем может быть выделен из такой суспензии, например, осаждением, декантированием, фильтрацией и/или центрифугированием. Любые электролиты, которые могут присутствовать, могут быть удалены с помощью одной или более ионообменных смол.

Затем часть или все отложившиеся соединения вольфрама могут быть удалены из отработанного гетерогенного катализатора.

Предпочтительно, любую *ex-situ* промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочными жидкостями проводят суспендированием или образованием взвеси отработанного гетерогенного катализатора в промывочной жидкости. Предпочтительно, такая суспензия или взвесь промывочной жидкости - гетерогенного катализатора содержит от 10 граммов/литр или более до 500 граммов/литр или менее гетерогенного катализатора. Для ускорения процесса промывки такая суспензия или взвесь может перемешиваться или смешиваться, например, перемешиванием. Такое смешивание, соответственно, перемешивание, может проводиться партиями, полунепрерывно или

непрерывно. Например, промывка отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью удобным образом может проводиться с помощью динамического или статического смесителя. Предпочтительно, такую суспензию или взвесь отработанного гетерогенного катализатора в промывочной жидкости перемешивают, например, со скоростью от 20 или более до 2000 или менее оборотов в минуту. Предпочтения для промывочной жидкости, температуры промывки и времени промывки такие, как описаны выше.

Стадия (ii) должным образом дает регенерированный гетерогенный катализатор. Регенерированный гетерогенный катализатор может дополнительно содержать некоторый остаточный вольфрам, отложившийся на переходном металле. Соединения вольфрама, оставшиеся в регенерированном гетерогенном катализаторе, предпочтительно являются соединениями вольфрама, где вольфрам имеет степень окисления +4, +5 и/или +6. Более предпочтительно, соединения вольфрама содержит или состоят из диоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (IV)) и/или триоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (VI)). То есть, должным образом, регенерированный гетерогенный катализатор содержит оставшийся диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама, отложившийся на переходных металлах. Средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в таком регенерированном гетерогенном катализаторе, однако, может должным образом быть ниже, чем средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в отработанном гетерогенном катализаторе. Более предпочтительно, массовое отношение общего количества соединений вольфрама (рассчитанное на основе металлического вольфрама) к переходному металлу (рассчитанное на основе металла) в регенерированном гетерогенном катализаторе ниже, чем массовое отношение общего количества соединений вольфрама (рассчитанное на основе металлического вольфрама) к переходному металлу (рассчитанное на основе металла) в отработанном гетерогенном катализаторе. Предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 30:1 или ниже, более предпочтительно, 20:1 или ниже, даже более предпочтительно, 10:1 или ниже, еще более предпочтительно, 5:1 (масс./масс.) или ниже, и наиболее предпочтительно, 2:1 (масс./масс.) или ниже. Должным образом, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 1:1000 или выше, более предпочтительно, 1:100 или выше.

Как показано в примерах, такой регенерированный гетерогенный катализатор может в определенных обстоятельствах работать на стадии (i) даже лучше, чем гетерогенный катализатор. Поэтому полагают, что регенерированный гетерогенный катализатор является новым и изобретательским сам по себе.

Поэтому в данном изобретении также представлена гетерогенная композиция катализатора, содержащая:

- один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы

Элементов на подложке из носителя; и

- один или более соединений вольфрама, отложившихся на переходных металлах.

Предпочтения для переходного металла такие, как описаны здесь выше. Предпочтительно, гетерогенная композиция катализатора содержит рутений и/или никель. Более предпочтительно, переходным металлом является рутений или никель. Предпочтения для носителя такие, как описаны здесь выше. Предпочтительно, такой носитель содержит углерод или активированный уголь. Соединения вольфрама предпочтительно являются вилами вольфрама, где вольфрам имеет степень окисления +4, +5 и/или +6. Более предпочтительно, соединения вольфрама содержит или состоят из диоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (IV)) и/или триоксида вольфрама (также известного как оксид вольфрама (VI)). То есть, предпочтительно, гетерогенная композиция катализатора содержит диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама, отложившийся на переходных металлах. Предпочтительно, новая гетерогенная композиция катализатора содержит от 1,0% масс. или более, более предпочтительно, 2,0% масс. или более, еще более предпочтительно, 5,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла на основе общей массы переходного металла и носителя. Если применяют поток сырья в реактор, содержащий от 20,0% масс. или более источника углеводорода, по отношению к общей массе источника углеводорода и растворителя, предпочтительно, применяют гетерогенный катализатор, содержащий от 5,0% масс. или более, более предпочтительно, 10,0% масс. или более до 50,0% масс. или менее, более предпочтительно, 20,0% масс. или менее переходного металла, по отношению к общей массе переходного металла и носителя. Полагают, что такая высокая загрузка переходного металла может преимущественно способствовать превращению потока сырья с более высокой концентрацией источника углеводорода.

Предпочтительно, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в новой гетерогенной композиции катализатора составляет 30:1 или ниже, более предпочтительно, 20:1 или ниже, даже более предпочтительно, 10:1 или ниже, еще более предпочтительно, 5:1 (масс./масс.) или ниже, и наиболее предпочтительно, 2:1 (масс./масс.) или ниже. Должным образом, массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, в регенерированном гетерогенном катализаторе составляет 1:1000 или выше, более предпочтительно, 1:100 или выше.

Стадия (iii) должным образом включает применение, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i).

Регенерированный гетерогенный катализатор может быть рециркулирован на стадию (i) любым способом, известным специалисту в данной области техники как подходящий. Например, регенерированный гетерогенный катализатор может быть смешан со свежим гетерогенным катализатором и суспендирован и/или взвешен в растворителе,

таким как растворители, описанный выше для стадии (i).

Предпочтительно, в интервале от 1% масс. или более, более предпочтительно, 5% масс. или более, наиболее предпочтительно, 10% масс. или более до 100% масс. или менее, более предпочтительно, 95% масс. или менее регенерированного гетерогенного катализатора рециркулируют на стадию (i).

Поэтому, предпочтительно, стадия (i) включает взаимодействие, в реакторе, при температуре от 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, порции источника углеводорода в присутствии водорода; растворителя; гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и в присутствии:

(a) гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, и где гетерогенный катализатор не содержит или по существу не содержит вольфрам (этот гетерогенный катализатор также может быть назван свежим или прямогонным гетерогенным катализатором); и/или

(b) регенерированный гетерогенный катализатор, где регенерированный гетерогенный катализатор содержит вольфрам и один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Более предпочтительно, регенерированный гетерогенный катализатор содержит соединения вольфрама, отложившиеся на переходные металлы. Другие предпочтения для регенерированного гетерогенного катализатора такие, как описаны выше для новой гетерогенной композиции катализатора.

Более предпочтительно, стадию (i) предпочтительно проводят в присутствии обоих:

(a) гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, и где гетерогенный катализатор не содержит или по существу не содержит вольфрам (этот гетерогенный катализатор также может быть назван свежим или прямогонным гетерогенным катализатором); и

(b) регенерированный гетерогенный катализатор, где регенерированный гетерогенный катализатор содержит вольфрам и один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов. Более предпочтительно, регенерированный гетерогенный катализатор содержит соединения вольфрама, отложившиеся на переходные металлы.

Способ иллюстрирован не ограничивающей фигурой 1.

На фигуре 1 показан способ, где этиленгликоль получают в проточном реакторе с мешалкой (101). Проточный реактор с мешалкой (101) работает при температуре 220°C, давлении 8 МПа и скоростью перемешивания 500 оборотов в минуту. Непрерывный поток (102) водного 10% масс. раствора глюкозы подают в проточный реактор с мешалкой (101). Кроме того, добавляют непрерывный поток (103) водного раствора вольфрамсодержащего гомогенного катализатора, содержащий 0,15% масс. вольфрамовой кислоты и 19% масс. глицерина, где водный раствор гомогенного катализатора доводят до pH 7 добавлением

гидроксида натрия. В результате добавления гидроксида натрия образуется вольфрамат натрия. Затем непрерывный поток (104) водорода со скоростью 100 нормальных миллилитров в минуту подают в проточный реактор с мешалкой непрерывно перемешиваемый (101).

В реакторе, глюкоза превращается в этиленгликолевый продукт и один или более побочных продуктов. Раствор продукта, содержащий этиленгликоль и один или более побочных продуктов удаляют из реактора через поток (105). Реактор содержит суспензию (107), содержащую гетерогенный катализатор, суспендированный в реакционной смеси, где гетерогенный катализатор содержит 5% масс. рутения на подложке из активированного угля. Суспензию (107) перемешивают мешалкой (106), например, со скоростью 500-3000 оборотов в минуту (об./мин.).

Порцию суспензии (107) непрерывно удаляют через поток (110) и направляют на фильтровальное устройство (111). В фильтровальном устройстве (111) суспензию (107) фильтруют и разделяют на отработанный гетерогенный катализатор и жидкую реакционную смесь. Жидкую реакционную смесь рециркулируют в реактор через поток (112). Отработанный гетерогенный катализатор направляют через шнековый питатель (113) в регенерирующую установку (114). В регенерирующей установке (114) отработанный гетерогенный катализатор сушат и промывают 3 раза 50/50 масс./масс. смесью этиленгликоля и бутиленгликоля с получением потока регенерированного гетерогенного катализатора, суспендированного в 50/50 масс./масс. смеси этиленгликоля и бутиленгликоля. Суспендированный регенерированный гетерогенный катализатор рециркулируют через поток (115) в проточный реактор с мешалкой (101). Необязательно дополнительный свежий гетерогенный катализатор добавляют через компенсирующий поток (116).

Изобретение далее иллюстрировано следующими не ограничивающими примерами.

Примеры 1-13 и сравнительный пример А:

Отработанный гетерогенный катализатор, содержащий рутений на активированном угле, получают реакцией глюкозы до этиленгликоля в присутствии водорода, гомогенного вольфрамсодержащего катализатора и гетерогенного катализатора, содержащего 5% масс. рутения на активированном угле (т.е. 5% масс. Ru/AC) в проточном реакторе с мешалкой при температуре около 220°C. Отработанный гетерогенный катализатор выделяют и затем сушат перед применением в примерах, перечисленных ниже.

В сравнительном примере А, отработанный гетерогенный катализатор не промывают.

Для каждого из примеров 1-13 и сравнительного примера А около 1,0 грамма высушенного отработанного гетерогенного катализатора взвешивают в круглодонной колбе. Затем количество в миллилитрах (мл) промывочных жидкостей, указанное в таблице 1, добавляют на грамм (г) отработанного гетерогенного катализатора, и отработанный гетерогенный катализатор суспендируют в промывочной жидкости. В примере 2 применяют водный раствор гидроксида натрия (NaOH/вода) в молярном отношении натрия

к вольфраму (Na:W) 2:1.

Суспензию нагревают до температуры, указанной в таблице 1, и перемешивают в течение времени в часах, указанного в таблице 1. Выпаривание промывочной жидкости предотвращают установкой для кипения с обратным холодильником. Каждую суспензию перемешивают со скоростью 500 оборотов в минуту (об./мин.).

Затем суспензию охлаждают и фильтруют через 1 микрометровый (мкм) стеклянный фильтр с применением воронки Бюхнера (Whatmann стеклянный микроволоконный фильтр, № по каталогу 1821-042) с получением твердого остатка. Твердый остаток, оставшийся на фильтре, промывают 500 мл ультрачистой воды (MilliQ). Затем полученный твердый остаток сушат в течение ночи при 70°C в вакууме в вакуумной печи. Содержание вольфрама и рутения, и массовое отношение вольфрама к рутению в промытых и высушенных твердых остатках определяют анализом индуктивно связанной плазмы (ИСП), и результаты показаны в таблице 1. Массовые проценты, указанные в таблице 1, основаны на общей массе твердого остатка. Поэтому специалист в данной области техники поймет, что при повышении относительного массового процента металлического вольфрама, общая масса твердого остатка может повышаться и, следовательно, относительный массовый процент рутения может снижаться, даже если абсолютное количество рутения в действительности остается равным.

Как показано в примерах 1 и 2, разница между водным раствором гидроксида натрия и глицерином в качестве промывочных растворителей относительно мала, но глицерин был более эффективным. Из начальных около 48% масс. вольфрама, около 19% масс. остается после промывки глицерином. При применении водного раствора гидроксида натрия в качестве промывочного растворителя, остается около 22% масс.

Экономически, будет предпочтительно применять (побочный) поток продукта из процесса, такой как 90:10 масс./масс. смесь этиленгликоля/пропиленгликоля (ЭГ/ПГ) в качестве промывочного растворителя. Как показано в примерах 3-7, такой побочный поток продукта может быть очень эффективен в качестве промывочного растворителя. Во всех случаях, содержание вольфрама в высушенном отработанном гетерогенном катализаторе после промывки ЭГ/ПГ было ниже, чем когда этот катализатор промывали водным раствором гидроксида натрия или глицерином. Эксперимент при 4 ч и 50 г/л ЭГ/ПГ растворителя дает содержание вольфрама около 14% масс. по сравнению с около 22% масс. и около 19% масс. с водным раствором гидроксида натрия и глицерина, соответственно.

Другим (побочным) потоком продукта из процесса может быть 50:50 масс./масс. азеотропная смесь этиленгликоля/бутиленгликоля (ЭГ/БГ). Как показано в примерах 8-14, и особенно при сравнении примеров 1, 2, 3 и 8 и 9, можно обнаружить, что такая смесь этиленгликоля/бутиленгликоля является наиболее эффективной промывочной жидкостью.

Как показано в таблице 1, время промывки и количество промывочной жидкости на грамм катализатора также варьируется. Как показано в примерах 3, 4 и 5, если продлить время промывки до 6 часов, содержание вольфрама значительно снижается независимо от соотношения промывочной жидкости к катализатору. Более короткое время промывки

обычно дает более высокое содержание вольфрама, хотя этого не происходит, когда соотношение промывочной жидкости к катализатору было снижено.

Таблица 1

Пр.	Промывочная жидкость	Время промывки (ч)	Температура промывки (°C)	Промывочная жидкость на грамм катализатора (мл/г)	Остаточный W (% масс.)	Остаточный Ru (% масс.)	Массовое отношение W/Ru
А*	Нет	н.д.	н.д.	н.д.	48,0	1,5	31,8
1	Глицерин	4	200	50	19,3	3,0	6,5
2	NaOH/вода	4	200	50	22,2	3,1	7,1
3	ЭГ/ПГ (90/10)	4	200	50	13,5	3,5	3,8
4	ЭГ/ПГ (90/10)	6	200	100	4,4	3,8	1,2
5	ЭГ/ПГ (90/10)	6	200	33,3	4,4	3,8	1,2
6	ЭГ/ПГ (90/10)	2	200	50	16,8	3,2	5,3
7	ЭГ/ПГ (90/10)	2	200	33,3	11,0	3,6	3,1
8	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	50	5,9	3,9	1,5
9	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	50	7,3	3,8	1,9
10	ЭГ/БГ (50/50)	1	200	50	15,6	3,5	4,5
11	ЭГ/БГ (50/50)	2	200	10	15,7	3,1	5,1
12	ЭГ/БГ (50/50)	4	200	10	14,5	3,2	4,6
13	ЭГ/БГ (50/50)	16	200	10	14,2	3,0	4,7

* Сравнительный пример

Примеры 14-19 и сравнительные примеры В и С:

Промытые и высушенные твердые остатки, полученные в примерах 1-13, представляют регенерированные гетерогенные катализаторы.

Для тестирования этих регенерированных гетерогенных катализаторов эквивалентное количество регенерированного катализатора из примеров 1, 3 и 9, соответствующее около 12,5 миллиграммам (мг) рутения, взвешивают в 6 мл жидкостном проточном реакторе с мешалкой с полным заполнением. Смесь 10% масс. глюкозы, 0,15% масс. H_2WO_4 , 0,18 граммов/литр NaOH и 19% масс. глицерина в воде подают непрерывно со скоростью 0,25 мл/мин. pH потока составляет около 7. ПРМ работает при температуре 220°C и давлении 8 МПа. Применяют поток водорода 100 нормальных миллилитров в минуту (Нмл/мин). (Нормальные литры в минуту отражают литры в минуту, скорректированные до стандартизированных условий температуры 0°C и абсолютного давления 1 атмосфера (соответствующего 0,101 МПа)).

Из выходящего потока реактора берут образец через 90 минут прогона и около 240 минут прогона и анализируют жидкостной хроматографией (ЖХ). Результаты представлены в таблице 2.

Для сравнения тот же тест проводят со свежим гетерогенным катализатором, содержащим 5% масс. рутений на активированном угле и без вольфрама. (см. сравнительные примеры В и С)

Тест с не промытым высушенным отработанным катализатором из сравнительного примера А останавливают из-за того, что наблюдают образование гуминов.

Как показывают результаты в таблице 2, применение регенерированных гетерогенных катализаторов дает, по меньшей мере, равную, но, по меньшей мере, для примеров 14-17 значительно лучшую селективность к этиленгликолю. Более того, регенерированные гетерогенные катализаторы могут применяться в течение нескольких часов.

Результаты из таблицы 2, следовательно, показывают, что если отработанный гетерогенный катализатор регенерируют удалением, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора, он может применяться повторно в способе получения этиленгликоля. В результате может быть получено увеличенное время прогона.

Таблица 2

Гетерогенный катализатор	Пример	Прогон (мин)	Превр. %	Масс. бал., %	Сел. ЭГ, %	Сел. ПГ, %
Свежий катализатор, содержащий 5% масс. рутения на активированном угле	В*	90	100,0	80,4	52,9	13,8
	С*	242	100,0	77,7	58,7	11,3
Регенерированный катализатор из примера 9 (промытый ЭГ/БГ)	14	90	99,8	91,3	67,8	12,1
	15	243	100,0	90,4	70,9	10,2
Регенерированный катализатор из примера 3 (промытый ЭГ/ПГ)	16	90	99,4	96,2	72,6	10,0
	17	240	100,0	87,8	68,4	11,3
Регенерированный катализатор из примера 1 (промытый глицерином)	18	90	99,7	71,9	53,6	9,4
	19	245	99,9	82,4	65,1	7,8

* Сравнительный пример

** Тест с не промытым высушенным отработанным катализатором из сравнительного примера А останавливают из-за того, что наблюдают образование гуминов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения этиленгликоля, включающий стадии:

(i) взаимодействия, в реакторе, при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее, по меньшей мере, части источника углеводорода в присутствии водорода, растворителя, гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, и гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, с получением этиленгликоля и отработанного гетерогенного катализатора;

(ii) регенерации отработанного гетерогенного катализатора удалением, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора; и

(iii) применения, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в качестве гетерогенного катализатора в реакции на стадии (i).

2. Способ по пункту 1, где гомогенный катализатор содержит вольфрам, где вольфрам присутствует в виде соединения вольфрама или вольфрама, полученного из соединения вольфрама.

3. Способ по пункту 1 или пункту 2, где гомогенный катализатор содержит или состоит из рециркулированных соединений вольфрама, извлеченных, прямо или опосредованно, из исходящего потока реактора.

4. Способ по любому из пунктов 1-3, где гомогенный катализатор содержит или состоит из комплекса шестивалентного вольфрама и пентавалентного вольфрама.

5. Способ по любому из пунктов 1-4, где молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, отработанного гетерогенного катализатора выше, чем молярное отношение числа молей вольфрама к числу молей переходного металла, все в расчете на металл, гетерогенного катализатора, введенного в реактор.

6. Способ по любому из пунктов 1-5, где, по меньшей мере, часть отложившихся соединений вольфрама удаляют из отработанного катализатора промывкой отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью.

7. Способ по любому из пунктов 1-5, где стадия (ii) включает следующие этапы или состоит из них:

- промывка отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью, с получением промытого регенерированного гетерогенного катализатора;

- сушка промытого регенерированного гетерогенного катализатора с получением высушенного регенерированного гетерогенного катализатора.

8. Способ по пункту 6 или пункту 7, где промывочную жидкость выбирают из группы, состоящей из алкиленгликолей, смеси воды и алкиленгликоля, глицерина, смеси воды и глицерина, раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида щелочноземельного металла.

9. Способ по любому из пунктов 6-8, где промывочная жидкость содержит или

состоит из этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля или их смеси.

10. Способ по любому из пунктов 6-9, где промывку отработанного гетерогенного катализатора промывочной жидкостью проводят при температуре от 150°C или более до 250°C или менее.

11. Способ по любому из пунктов 6-10, где промывка отработанного гетерогенного катализатора включает две или более стадий промывки.

12. Способ по любому из пунктов 1-11, где стадия (ii) включает:

- выведение, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;

- удаление, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;

- рециркулирование, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

13. Способ по пункту 12, где стадия (ii) включает

- выведение, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отработанного гетерогенного катализатора из реактора;

- удаление, периодически или непрерывно, по меньшей мере, части отложившихся соединений вольфрама из такого отработанного гетерогенного катализатора с получением регенерированного гетерогенного катализатора;

- рециркулирование периодически или непрерывно, по меньшей мере, части регенерированного гетерогенного катализатора в реактор.

14. Способ по любому из пунктов 1-13, где стадию (ii) проводят в отсутствие водорода.

15. Способ по любому из пунктов 1-14, где соединения вольфрама содержат или состоят из диоксида вольфрама и/или триоксида вольфрама.

16. Способ по любому из пунктов 1-15, где средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в регенерированном гетерогенном катализаторе ниже, чем средний массовый процент вольфрама, в расчете на металл, в отработанном гетерогенном катализаторе.

17. Способ по любому из пунктов 1-16, где стадия (i) включает взаимодействие, в реакторе, при температуре от 170°C или более до 270° или менее, по меньшей мере, части источника углеводорода,

в присутствии водорода; растворителя; и гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и

в присутствии:

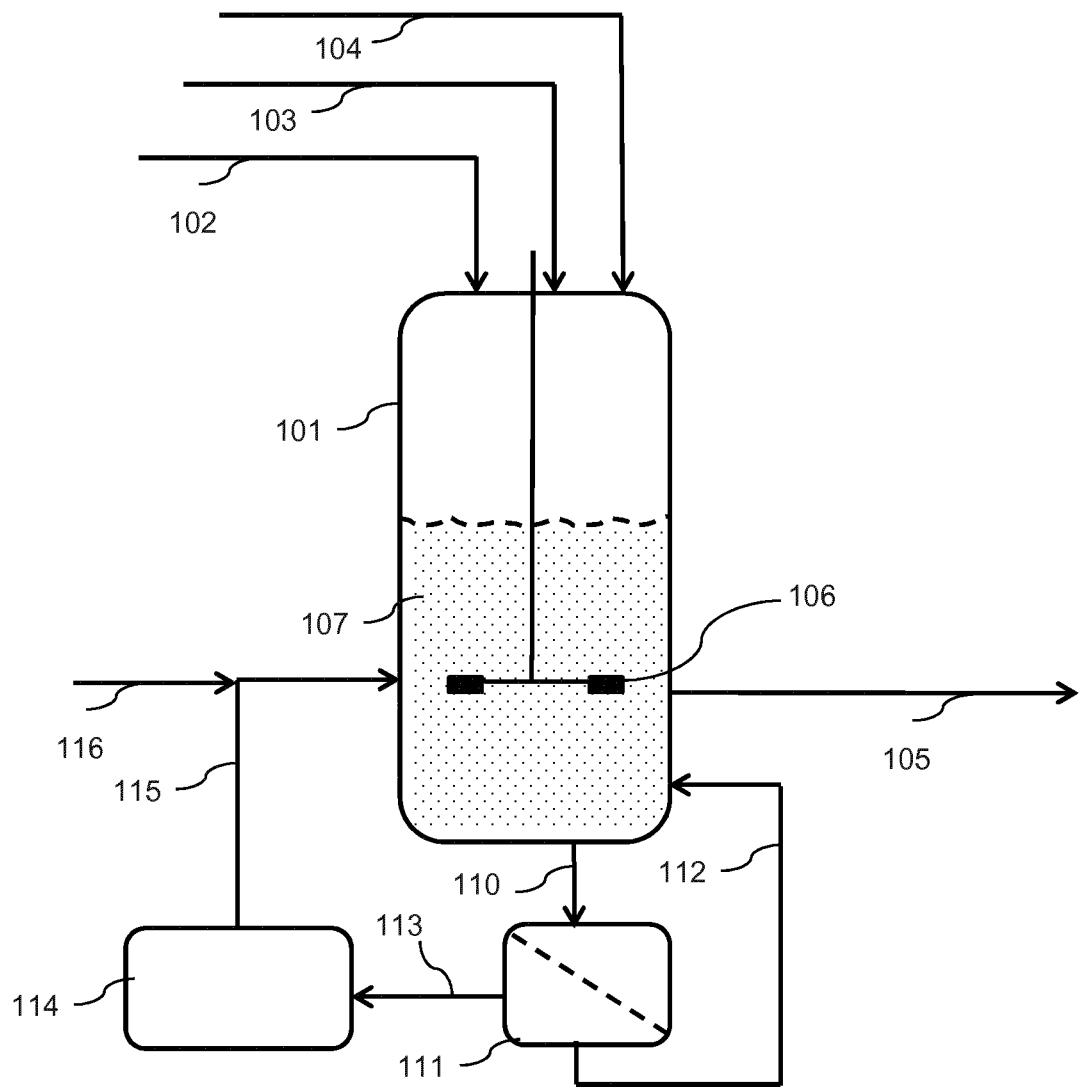
(a) гетерогенного катализатора, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов, и где гетерогенный катализатор не содержит или по существу не содержит вольфрама; и/или

(b) регенерированного гетерогенного катализатора, где регенерированный

гетерогенный катализатор содержит вольфрам и один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов.

18. Гетерогенная композиция катализатора, содержащая:

- один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической Таблицы Элементов на подложке из носителя; и
- одно или более соединений вольфрама, отложившихся на переходных металлах, где массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все в расчете на металл, составляет 3-:1 или ниже.



ФИГ. 1