

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040935**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.08.19**
- (21) Номер заявки  
**202092100**
- (22) Дата подачи заявки  
**2019.03.14**
- (51) Int. Cl. **C07C 29/132 (2006.01)**  
**C07C 31/20 (2006.01)**  
**B01J 23/30 (2006.01)**  
**B01J 23/652 (2006.01)**

---

(54) **НЕПРЕРЫВНЫЙ ИЛИ ПОЛУНЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СИСТЕМА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕМ**

---

- (31) **2020584**
- (32) **2018.03.14**
- (33) **NL**
- (43) **2021.01.18**
- (86) **PCT/EP2019/056509**
- (87) **WO 2019/175362 2019.09.19**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АВАНТИУМ НОЛИДЖ СЕНТР Б.В.**  
**(NL)**
- (72) Изобретатель:  
**Ван дер Вал Ян Корнелис, Деккер**  
**Паула, Сингх Джагдип, Маккей**  
**Бенджамин (NL)**
- (74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**
- (56) **CN-B-102643165**  
**US-A1-2011313210**  
**WO-A1-2017055289**  
**WO-A1-2016114660**  
**WO-A1-2016114661**

- 
- (57) Непрерывный или полунепрерывный способ получения этиленгликоля из источника углевода, включающий взаимодействие в реакторе при температуре в интервале от 170 или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя и системы катализаторов, с получением этиленгликоля, где система катализаторов включает гомогенный катализатор, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где непрерывный или периодически дополнительный гетерогенный катализатор добавляют в реактор. Дополнительно описана система катализаторов, которая может применяться в таком способе.

**B1**

**040935**

**040935**  
**B1**

### Область техники

Данное изобретение относится к способу получения производства 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 мономеров 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 возобновляемых ресурсов, таких как углеводы. Обеспечивая получение алкиленгликолей, таких как этиленгликоль, из возобновляемых ресурсов, зависимость от горючих ископаемых преимущественно снижается.

Y. Liu et al. в статье, озаглавленной "Kinetic insight into the effect of the catalytic functions on selective conversion of cellulose to polyols on carbon-supported  $WO_3$  and Ru catalysts", опубликованной в *Catalysis Today*, vol. 269 (2016), p. 74-81, объясняют, что эффективное превращение углеводов в химические соединения с высоким выходом остается сложной задачей. Сказано, что распределение продуктов зависит от конкурирующих реакций производных глюкозы. Показано, что кристаллиты  $WO_3$  не только способствуют гидролизу целлюлозы до глюкозы, но также катализируют селективное отщепление связей С-С в глюкозе с получением гликольальдегида и во фруктозе с получением глицеринальдегида. Показано, что катализированное Ru/C гидрирование такого гликольальдегида до этиленгликоля и такого глицеринальдегида до пропиленгликоля вступает в конкуренцию с катализированным Ru/C гидрированием глюкозы и фруктозы до соответствующих  $C_6$ -полиолов, таких как сорбит и маннит. В CN 102643165 В (в машинном 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.

В WO 2016/114661 описан непрерывный способ получения этиленгликоля из источника углевода взаимодействием источника углевода с водородом. В способе водород, источник углевода 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 системы элементов. В WO 2016/114661 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 WO 2016/114661 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 WO 2016/114661 проиллюстрированы интересные результаты селективности в отношении этиленгликоля вплоть до около 60 мас.%, 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 ч. В WO 2016/114661 упоминают, что образуются гумины, которые усиливают деактивацию катализатора и что, следовательно, превращение глюкозы снижается с течением времени.

Было бы достижением в данной области техники предоставить способ получения этиленгликоля из источника углевода, 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 углевода, включающий

взаимодействие в реакторе при температуре в интервале от 170 или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя и системы катализаторов, с получением этиленгликоля;

где система катализаторов включает гомогенный катализатор, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя; и где непрерывно или периодически дополнительный гетерогенный катализатор добавляют в реактор. Непрерывное или периодическое добавление гетерогенного катализатора позволяет сохранять селективность к этиленгликолю.

В изобретении также представлена система катализаторов, включающая:

а) гомогенный катализатор, который предпочтительно находится в реакторе, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

б) первый гетерогенный катализатор, который предпочтительно находится в реакторе, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит некоторое количество вольфрама; и

с) второй гетерогенный катализатор, который предпочтительно непрерывно или периодически добавляют в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам; или количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла в первом гетерогенном катализаторе.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что заявленный способ, соответственно заявленная система катализаторов, преимущественно позволяет проводить способ получения этиленгликоля из источника углевода в течение длительного периода времени с экономически интересной селективностью в отношении этиленгликоля. Способ в соответствии с данным изобретением может преимущественно иметь время работы 50 ч или более и даже 100 ч или более.

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), vol. 46, p. 1377-1386, описано однокатализаторное превращение целлюлозы в этиленгликоль. Aiqin Wang et al. предполагают, что при применении соединений вольфрама в сочетании с катализатором гидрирования, таким как Ni и Ru, растворенный  $H_2WO_3$  является действительно каталитически активными частицами для расщепления C-C, и реакция расщепления C-C целлюлозы проходит путем гомогенного катализа.

WO 2016/114661 упомянуто предположение, что в восстанавливающей атмосфере, которая создается в реакционной зоне в присутствии водорода и углеводов, шестивалентные соединения вольфрама могут быть восстановлены до пятивалентного вольфрама и что в этом частично восстановленном состоянии ионы вольфрама являются эффективными для воздействия на связи углерод-углерод в источнике углевода для получения алкиленгликолевых предшественников.

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 системы элементов, важен для катализа образования действительно активных частиц вольфрама, необходимых для расщепления связей углерод-углерод и образования алкиленгликолевых предшественников (таких как гликольальдегид и глицеринальдегид).

Авторы изобретения, однако, обнаружили, что, если работать в течение длительного периода времени, повышенное количество частиц вольфрама, вероятно, откладывается на поверхность гетерогенного катализатора, все больше мешая гетерогенному катализатору катализировать гидрирование предшественников алкиленгликоля (таких как гликольальдегид и глиуеринальдегид) до алкиленгликоля. Как показано в примерах, этот дисбаланс приводит к пику селективности, за которым следует резкое снижение селективности к алкиленгликолю с последующим образованием гумина.

Вышеупомянутое открытие приводит к сложной дилемме. С одной стороны, вольфрам, откладывающийся на гетерогенном катализаторе, возможно необходим для получения желаемого расщепления связей углерод-углерод, и без него в основном образуется сорбит и страдает селективность к этиленгликолю. С другой стороны, возможное отложение вольфрама приводит, после пика селективности к этиленгликолю, к деактивации гетерогенного катализатора и образованию гумина.

Обнаружение этой ранее нераспознанной проблемы заставило авторов изобретения признать необходимость поддержания соответствующего баланса. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что с помощью заявленного способа, соответственно заявленных систем катализаторов, можно поддерживать баланс и можно получить способ, способный работать в течение длительного периода времени.

Вопреки ожиданиям авторы изобретения обнаружили, что непрерывная или периодическая подача дополнительного гетерогенного катализатора в реактор приводит к снижению селективности к этиленгликолю, что позволяет использовать селективность к этиленгликолю в качестве индикатора баланса катализатора. Поддерживая селективность к этиленгликолю, например, ниже определенного порога, путем непрерывной или периодической подачи в реактор дополнительного гетерогенного катализатора, способ

можно направить в сторону желаемого длительного времени работы.

#### **Краткое описание чертежей**

Изобретение иллюстрировано следующим чертежом.

На фигуре показан график результатов превращения глюкозы и результатов селективности к этиленгликолю из примера 2.

#### **Подробное описание изобретения**

Предпочтительно перед реакцией источника углевода проводят стадию, на которой источник углевода, растворитель, водород и гомогенный катализатор подают в реактор. Кроме того, гетерогенный катализатор, должным образом, первый гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов, может быть подан в такой реактор.

Под источником углевода здесь понимают источник углеводов. Источник углевода может быть выбран из множества источников. Предпочтительно источник углевода 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 углевода, которые содержат указанные выше углеводы, 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 углевод, 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 углеводы в источнике углевода 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 углевода, источник углевода наиболее предпочтительно выбирают из группы, состоящей из крахмала, гемицеллюлозы и гемицеллюлозных сахаров, глюкозы и их смесей. Наиболее предпочтительно источник углевода содержит или состоит из глюкозы, фруктозы, сахарозы или их сочетания.

Соответственно, источник углевода может быть подан в первый реактор вместе по меньшей мере с частью растворителя. Более предпочтительно источник углевода 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 углеводы растворимы в воде или смеси, содержащей воду, диолы и/или другие полиолы. Источник углевода 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 углевода. При применении такого концентрированного сырья экономия процесса увеличивается. Такое сырье может подходящим образом содержать источник углевода и растворитель, например воду и/или диолы и/или другие полиолы. Предпочтительно источник углевода подается в реактор в потоке сырья, содержащем источник углевода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 1,0 мас.% (массового процента), предпочтительно 2,0 мас.% или более, более предпочтительно 5,0 мас.% или более, еще более предпочтительно 10,0 мас.% или более, и наиболее предпочтительно 20,0 мас.% или более источника углевода, до 90,0 мас.% или менее, предпочтительно 70,0 мас.% или менее и более предпочтительно 50,0 мас.% или менее источника углевода, по отношению к общей массе источника углевода и растворителя. Поток сырья, содержащий источник углевода в этом интервале концентрации может должным образом легко транспортироваться. Поток сырья также может состоять из только источника углевода.

Для практических целей, источник углевода может подаваться в реактор потоком сырья, содержащим источник углевода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 2,0 мас.% или более, более предпочтительно 10,0 мас.% или более до 30,0 мас.% или менее источника углевода, по отношению к общей массе источника углевода и растворителя. Такой растворитель может содержать любой из указанных ниже растворителей, но предпочтительно воду. Наиболее предпочтительно источник углевода подают в реактор в потоке сырья, содержащем источник углевода и воду, где такой поток сырья содержит от 2,0 мас.% или более до 30,0 мас.% или менее источника углевода, по отношению к общей массе ис-

точника углевода и воды.

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

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

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

Следовательно, растворитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из воды; органических растворителей, таких как диолы и/или другие полиолы; и их смесей. Должным образом, растворитель может быть смесью воды и, необязательно, одним или более указанных выше органических растворителей. Алканола являются предпочтительными органическими растворителями. Такие алканола могут быть моно-алканаолами, предпочтительно смешиваемыми с водой моно-алканаолами, такими как метанол, этанол, пропанол, бутанол и их смеси. Для способа в соответствии с данным изобретением такие легкие моно-алканаола, 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 алканаола, 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. Более предпочтительно только водород применяют в качестве газа в способе в соответствии с данным изобретением.

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.

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.

Парциальное давление водорода во время реакции предпочтительно составляет от 1,0 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 или более до 8,0 МПа или менее.

Как объяснялось выше, давление может создаваться водородом или водородсодержащим газом, необязательно в сочетании с парциальными давлениями содержимого реакционной смеси. Когда реакционную смесь нагревают, общее давление во время реакции должным образом составляет 1,0-16,0 МПа.

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

Как указано выше, давление может создаваться водородом или водородсодержащим газом. Если

применяют водородсодержащий газ, содержание водорода в водородсодержащем газе должным образом составляет вплоть до 100 об.%. Наиболее предпочтительно чистый водород применяют для создания давления. Во время реакции водород потребляется. Если способ является непрерывным или полунепрерывным, водород предпочтительно подают непрерывно или полунепрерывно.

В реакторе по меньшей мере часть источника углевода взаимодействует в присутствии водорода при температуре от 170 или более до 270°C или менее. Более предпочтительно по меньшей мере часть источника углевода взаимодействует в присутствии водорода при температуре от 200 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.

Способ включает взаимодействие в реакторе при температуре от 170 или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя и системы катализаторов. Способ должным образом дает этиленгликоль.

Система катализаторов включает:

гомогенный катализатор, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; и  
гетерогенный катализатор, где гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя.

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 в 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 из 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 частиц 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. Поэтому 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. Гомогенный катализатор, подаваемый в реактор в соответствии с данным изобретением, может содержать или состоять из рециркулированных частиц вольфрама, восстановленных прямо или косвенно (например, через дистилляцию) из исходящего потока реактора.

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. Вольфрамвая кислота ( $H_2WO_4$ ), вольфрамвая 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 вольфрамвая кислота, и/или вольфрамвая бронза.

Было обнаружено, что каталитическая активность вольфрама или соединения вольфрама предпочтительно повышается, если вольфрам или, должным образом, соединение вольфрама растворено. Пред-

почтительно 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, более предпочтительно по меньшей мере +4. 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 частицы вольфрама. Под частицами вольфрама здесь понимают любое соединение, содержащее элемент вольфрам в любом виде или форме или степени окисления.

При (частичном) окислении частицы вольфрама также означены здесь как частицы вольфрамата. Под частицами вольфрамата здесь понимают любое соединение, содержащее связь вольфрам-оксид. Примеры частиц 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 первом 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. 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 можно 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 мас.% или более (соответствует 100 массовым частям на миллион (мас.ч./млн)) до 10,0 мас.% 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, предпочтительно 0,05 или более до 5,0 мас.% или менее, до 1,0 мас.% или менее или даже 0,5 мас.% 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 системы 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 системы 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 м<sup>2</sup>/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.

Предпочтительно гетерогенный катализатор содержит от 1,0 или более до 50,0 мас.% или менее переходного металла, более предпочтительно от 2,0 или более до 20,0 мас.% 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 системы элементов. Гетерогенные катализаторы, например, могут содержать сочетание металлов, например Ni/Ir, Ni/Pt, Ni/Pd, Ni/Ru, Ru/Ir, Ru/Pt или Ru/Pd.

Предпочтительно суспензия дополнительного гетерогенного катализатора, например, вместе с растворителем может периодически или непрерывно подаваться в реактор. Предпочтительно такая суспензия гетерогенного катализатора содержит от 1 мас.% или более, более предпочтительно 2 мас.% или более, еще более предпочтительно 5 мас.% или более до 90 мас.% или менее, более предпочтительно 70 мас.% или менее, наиболее предпочтительно 50 мас.% 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 глицерине.

Также можно подавать дополнительный гетерогенный катализатор в виде твердого вещества, и его добавляют с помощью шнековой подачи или шнекового устройства.

Массовое отношение общего количества соединения вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующего в реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в реакторе, в один момент времени, 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 (мас./мас.)). 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 (мас./мас.)).

Более предпочтительно молярное отношение молей вольфрама к общему количеству молей переходного металла, все рассчитанные как 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 углевода, введенного в первый реактор, предпочтительно составляет от 0,1 или более, более предпочтительно от 1 или более до 35 мас.% или менее, более предпочтительно 0,2 мас.% или более, даже более предпочтительно 2 мас.% или более до 25 мас.% или менее.

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

Реактор может быть реактором любого типа, подходящего для производства этиленгликоля из источника углевода. Предпочтительно реактор является перемешивающим или смешительным 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 углевода в ПРМ, в то время как поток сырья может содержать высокую концентрацию углевода. В то же время алкиленгликоли, которые получают в результате реакции углевода, образуют среду, где могут быть растворены соединения вольфрама, тем самым способствуя каталитической активности каталитического компонента вольфрама.

Время пребывания в реакторе может варьироваться. Предпочтительно среднее время пребывания источника углевода в реакторе составляет по меньшей мере 1 мин. (Под временем пребывания здесь понимают среднее время, затраченное материалом, текущим с объемной скоростью "и" 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 углевода в реакторе составляет от 1 мин или более до 6 ч или менее, более предпочтительно от 3 мин или более до 2 ч, наиболее предпочтительно от 5 мин или более до 45 мин или менее. Если источник углевода реагирует быстро, однако среднее время пребывания также может быть меньше 5 мин и даже меньше 3 мин.

Если применяют поток сырья в первый реактор, содержащий 20,0 мас.% или более источника углевода, по отношению к общей массе источника углевода и растворителя, среднее время пребывания источника углевода в первом реакторе составляет предпочтительно 5 мин или более, более предпочтительно 10 мин или более и предпочтительно 2 ч или менее, более предпочтительно 45 мин или менее. Полагают, что такое длительное время пребывания может преимущественно способствовать превращению

потока сырья с более высокой концентрацией источника углевода.

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

Как объясняется выше, не будучи связанными какой-либо теорией, авторы данного изобретения полагают, что, если способ работает в течение длительного периода времени, повышенное количество частиц вольфрама откладывается на поверхность гетерогенного катализатора и особенно переходного металла. Такие частицы вольфрама могут адсорбироваться, могут образовывать комплексы или могут другим образом откладываться на поверхности переходного металла. Такой переходный металл, который (частично) покрыт отложившимися частицами вольфрама или частицами вольфрамата, также называется здесь (частично) вольфрамированный переходный металл. Такой гетерогенный катализатор, который (частично) покрыт отложившимися частицами вольфрама или вилами вольфрамата, также называется здесь (частично) вольфрамированный гетерогенный катализатор. Полагают, что отложение частиц вольфрама или частиц вольфрамата все больше мешает гетерогенному катализатору катализировать гидрирование указанных предшественников алкиленгликоля, таких как гликольальдегид, до алкиленгликоля, такого как этиленгликоль. Это, в свою очередь, снижает селективность к этиленгликолю.

В способе в соответствии с данным изобретением дополнительный гетерогенный катализатор непрерывно или периодически подают в реактор. Этот дополнительный гетерогенный катализатор позволяет восстанавливать баланс и должным образом обеспечивает не вольфрамированный переходный металл для гидрирования указанных предшественников алкиленгликоля.

Частично или полностью вольфрамированный гетерогенный катализатор, присутствующий в реакторе, и менее вольфрамированный или не вольфрамированный гетерогенный катализатор, который может быть заново подан в реактор, может должным образом отличаться молярным отношением молей вольфрама к общим молям переходного металла. Гетерогенный катализатор, присутствующий в реакторе, который может быть должным образом (частично) вольфрамирован, поэтому также называется первым гетерогенным катализатором, в то время как дополнительный гетерогенный катализатор также называется вторым гетерогенным катализатором.

Предпочтения для обоих, такого первого гетерогенного катализатора, а также для такого второго гетерогенного катализатора, должным образом такие, как описаны выше для гетерогенного катализатора. Хотя переходные металлы могут отличаться, один или более переходных металлов во втором гетерогенном катализаторе предпочтительно являются такими же, как один или более переходных металлов в первом гетерогенном катализаторе.

Как указано выше, первый гетерогенный катализатор содержит вольфрам в дополнение к одному или более переходным металлам из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов. Второй гетерогенный катализатор либо не содержит вольфрам; либо содержит количество вольфрама в молярном отношении к молям переходного металла, рассчитанным на основе металла, меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла в первом гетерогенном катализаторе. Если вольфрам присутствует во втором гетерогенном катализаторе, молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла во втором гетерогенном катализаторе предпочтительно составляет не более  $3/4$ , более предпочтительно не более  $1/2$  и наиболее предпочтительно не более  $1/4$  молярного отношения молей вольфрама к молям переходного металла во втором гетерогенном катализаторе.

Здесь первый гетерогенный катализатор поэтому также может иногда быть означен как "богатый вольфрамом" катализатор, в то время как второй гетерогенный катализатор также может быть иногда обозначен как "бедный вольфрамом" катализатор.

Следовательно, наиболее предпочтительно углевод взаимодействует в присутствии системы катализаторов, включающей:

а) гомогенный катализатор, который находится в реакторе, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

б) первый гетерогенный катализатор, который находится в реакторе, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит некоторое количество вольфрама; и

с) второй гетерогенный катализатор, который непрерывно или периодически подают в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам или количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла первого гетерогенного катализатора; и

где непрерывно или периодически второй гетерогенный катализатор добавляют в реактор.

Предпочтительно селективность в отношении этиленгликоля сохраняют непрерывным или периодическим добавлением второго гетерогенного катализатора в реактор.

Полагают, что такая трехкомпонентная система катализаторов является новой и изобретательской сама по себе. Поэтому в изобретении представлена система катализаторов, включающая:

а) гомогенный катализатор, который должным образом может находиться в реакторе, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

б) первый гетерогенный катализатор, который должным образом может находиться в реакторе, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит некоторое количество вольфрама; и

с) второй гетерогенный катализатор, который должным образом могут непрерывно или периодически подавать в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам; или количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла первого гетерогенного катализатора.

Второй гетерогенный катализатор может предпочтительно не содержать вольфрам или содержать количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла менее 10:1, предпочтительно менее 5:1, и более предпочтительно менее 2:1. Наиболее предпочтительно второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам или содержит количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла менее 1:1, еще более предпочтительно менее 0,5:1.

Соответственно, первый гетерогенный катализатор может предпочтительно содержать количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла 10:1 или более, 5:1 или более или 2:1 или более. Наиболее предпочтительно первый гетерогенный катализатор содержит количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла 1:1 или более.

Более предпочтительно система катализаторов включает:

а) гомогенный катализатор, который должным образом может находиться в реакторе, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

б) первый гетерогенный катализатор, который должным образом может находиться в реакторе, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла 1:1 или более; и

с) второй гетерогенный катализатор, который должным образом могут непрерывно или периодически подавать в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя, и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам; или количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла составляет менее 1:1.

Предпочтительно второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя, где 80% или менее, более предпочтительно 60% или менее, даже более предпочтительно 40% или менее, еще более предпочтительно 20% или менее, еще более предпочтительно 10% или менее и наиболее предпочтительно 5% или менее общей поверхности второго гетерогенного катализатора (т.е. переходного металла и носителя) покрыто частицами вольфрама, или более предпочтительно частицами вольфрамата.

Более предпочтительно второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя, где 80% или менее, более предпочтительно 60% или менее, даже более предпочтительно 40% или менее, еще более предпочтительно 20% или менее, еще более предпочтительно 10% или менее, и наиболее предпочтительно 5% или менее, доступной поверхности переходного металла покрыто частицами вольфрама или более предпочтительно частицами вольфрамата.

Предпочтительно по меньшей мере часть и предпочтительно по существу весь вольфрам в первом и/или втором гетерогенном катализаторе присутствует в форме одного или более отложившихся (например, адсорбированных, образовавших комплексы или другим образом отложившихся) частиц вольфрама. Более предпочтительно по меньшей мере часть и предпочтительно по существу весь вольфрам в первом и/или втором гетерогенном катализаторе присутствует в форме одного или более отложившихся (например, адсорбированных, образовавших комплексы или другим образом отложившихся) частиц вольфрамата.

Наиболее должным образом первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор содержит одно или более соединений вольфрамата, предпочтительно диоксида вольфрама и/или триоксида вольфрама, отложившихся на переходный металл и/или носитель.

Предпочтения для таких систем катализаторов такие, как описаны выше. Удобным образом, первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор содержит одно или более соединений вольфрамата, предпочтительно диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама, отложившихся на пере-

ходный металл и/или носитель. Дополнительно, первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор должным образом может содержать соединение вольфрамата, где вольфрам имеет степень окисления +4; и/или соединение вольфрамата, где вольфрам имеет степень окисления +5; и/или соединение вольфрамата, где вольфрам имеет степень окисления +6.

Удобным образом, после добавления, второй гетерогенный катализатор может быть постепенно вольфрамирован или дополнительно вольфрамирован внутри реактора с получением дополнительного первого гетерогенного катализатора. То есть, в реакторе частицы вольфрама, должным образом, частицы вольфрамата могут быть удобно отложены на добавленный второй гетерогенный катализатор, и второй гетерогенный катализатор превращается в первый гетерогенный катализатор. Превращение второго гетерогенного катализатора в первый гетерогенный катализатор должным образом может проводиться *in situ*, т.е. во время реакции.

Новая и изобретательская система катализаторов поэтому предпочтительно содержит первый гетерогенный катализатор с предпочтениями, перечисленными выше, находящийся в реакторе, и дополнительный второй гетерогенный катализатор с предпочтениями, перечисленными выше, который непрерывно или периодически подается, т.е. непрерывно или периодически добавляется в такой реактор.

Дополнительный или второй гетерогенный катализатор может быть добавлен в реактор любым способом, который известен как подходящий для такой цели. Предпочтительно дополнительный или второй гетерогенный катализатор подают, т.е. добавляют в реактор в виде суспензии в растворителе. Предпочтения для такого растворителя такие, как описаны выше. Наиболее предпочтительно такой растворитель содержит глицерин или алкиленгликоль, или смесь воды и глицерина, или смесь воды и алкиленгликоля. Также можно добавлять дополнительный или второй гетерогенный катализатор в реактор в виде твердого вещества, например, с помощью шнековой подачи или шнекового устройства.

В способе в соответствии с данным изобретением предпочтительно непрерывно или периодически часть первого гетерогенного катализатора удаляется из реактора. Такой удаленный первый гетерогенный катализатор может должным образом замещаться добавляемым вторым гетерогенным катализатором.

Таким образом, преимущественно представлен непрерывный или полунепрерывный способ получения этиленгликоля из источника углевода, включающий:

(i) непрерывное взаимодействие в реакторе при температуре от 170 или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя и системы катализаторов, с получением этиленгликоля;

где система катализаторов включает

гомогенный катализатор, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

первый гетерогенный катализатор, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит некоторое количество вольфрама;

(ii) непрерывное или периодическое удаление части первого гетерогенного катализатора из реактора и непрерывное или периодическое добавление второго гетерогенного катализатора в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам или содержит количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла, которое меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла первого гетерогенного катализатора; и

(iii) непрерывное превращение второго гетерогенного катализатора с получением первого гетерогенного катализатора.

Предпочтения для стадии (i), первого и второго гетерогенного катализатора такие, как описаны здесь выше и ниже.

Стадию (ii) предпочтительно проводят, как описано выше. Предпочтительно от 0,01 мас.% или более, более предпочтительно 0,1 мас.% или более, еще более предпочтительно 0,5 мас.% или более до 10,0 мас.% или менее, более предпочтительно 5,0 мас.% или менее первого гетерогенного катализатора, присутствующего в реакторе, периодически или непрерывно удаляют и заменяют вторым гетерогенным катализатором.

Стадия (iii) предпочтительно включает непрерывное вольфрамирование второго гетерогенного катализатора. То есть, стадия (iii) предпочтительно содержит непрерывное отложение частиц вольфрама, предпочтительно частиц вольфрамата, на второй гетерогенный катализатор. В результате молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла второго гетерогенного катализатора повышается так, что получают первый гетерогенный катализатор.

Предпочтительно стадию (iii) проводят внутри реактора. То есть, предпочтительно второй гетерогенный катализатор постепенно вольфрамируется или дополнительно вольфрамируется внутри реактора с получением дополнительного первого гетерогенного катализатора.

Не желая быть связанными какой-либо теорией, полагают, что первый гетерогенный катализатор и второй гетерогенный катализатор имеют функцию. Без первого гетерогенного катализатора было обнаружено, что в основном образуется сорбит и страдает селективность к этиленгликолю. Без второго гете-

рогенного катализатора было обнаружено, что получается гумин.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что при заявленном способе, соответственно заявленной системе катализаторов, может сохраняться баланс. Удобным образом, селективность к этиленгликолю может применяться как индикатор баланса катализатора.

Предпочтительно селективность к этиленгликолю поддерживается ниже порога непрерывным или периодическим добавлением дополнительного гетерогенного катализатора в реактор. Поддерживая селективность к этиленгликолю ниже определенного порога путем непрерывного или периодического добавления в реактор дополнительного гетерогенного катализатора, способ можно преимущественно направлять в сторону желаемого длительного времени.

Предпочтительно селективность к этиленгликолю непрерывно или периодически определяют. Более предпочтительно селективность к этиленгликолю отслеживается встроенным оборудованием.

Определенная селективность к этиленгликолю удобным образом может сравниваться с заранее установленным порогом, например, на компьютере. Наиболее предпочтительно селективность к этиленгликолю непрерывно или периодически определяют и сравнивают с одним или более предварительно установленными порогами, и дополнительный гетерогенный катализатор подают в реактор, если такой порог будет достигнут или превышен.

Каждый раз, когда селективность к этиленгликолю приближается к превышению порога, некоторое количество дополнительного или второго гетерогенного катализатора может быть подано в реактор для снижения селективности к этиленгликолю.

Предпочтительно порогом является верхний порог. Более предпочтительно порог равен 85%, даже более предпочтительно порог равен 80%, еще более предпочтительно порог равен 75%, еще более предпочтительно порог равен 70%, даже более предпочтительно порог равен 65% и наиболее предпочтительно порог равен 60%.

Более предпочтительно селективность к этиленгликолю поддерживают в определенном интервале. Например, селективность к этиленгликолю преимущественно может поддерживаться в пределах от 35% или более, более предпочтительно 40% или более и наиболее предпочтительно 45% или более до 85% или менее, более предпочтительно до 80% или менее, даже более предпочтительно до 75% или менее и наиболее предпочтительно до 70% или менее.

Если источник углевода непрерывно или периодически добавляют в реактор, предпочтительно массовое отношение непрерывно или периодически добавляемого или второго гетерогенного катализатора к непрерывно или периодически добавляемому источнику углевода постоянно поддерживают в интервале 0,5:100-1,0:100.

После взаимодействия по меньшей мере части источника углевода, 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 углевода 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).

Изобретение далее иллюстрировано следующими не ограничивающими примерами.

Сравнительный пример А.

300-миллилитровый непрерывно перемешиваемый проточный реактор с мешалкой (ПРМ) Hastelloy C276 оборудован газодисперсионной вертушкой, работающей приблизительно при 750 об/мин.

ПРМ заполняют некоторым количеством гетерогенного катализатора 5 мас.% рутения на угле (т.е. 5 мас.% Ru/C катализатором) в растворе ультрачистой воды/глицерина, как перечислено в табл. 1. Никакого дополнительного гетерогенного катализатора не добавляют во время реакции.

Затем непрерывный поток углевода, содержащий около 10,8 мас.% глюкозы в ультрачистой воде, и непрерывный поток гомогенного катализатора, содержащий 0,44 мас.% вольфрамовой кислоты ( $H_2WO_3$ ) в смеси ультрачистой воды и глицерина (около 50 мас.% воды и около 50 мас.% глицерина, по отношению к общей массе воды и глицерина), отдельно непрерывно закачивают в ПРМ. Дополнительно добавляют гидроксид натрия в молярном отношении вольфрамовой кислоты к гидроксиду натрия 8,3. Водород подают в реактор через погружную трубку с фильтром на конце с постоянной скоростью 8 г/ч. Температуру реакции поддерживают в среднем около 220°C, давление реакции поддерживают в среднем около 65 бар индикаторных, соответствующих 6,6 МПа абс. Система работает при среднем времени пребывания около 24 мин.

Условия реакции суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Условия реакции сравнительного примера А

Конц. потока глюкозы, % масс.	10,8	Ru/C в НР*, г	9,19
Конц. вольфрамовой кислоты, % масс.	0,44	Ультрарачистая вода, г	200,0
Время пребывания, мин	24,0	Глицерин, % масс.	19,0
Добавленный Ru/C, г	-	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> :NaOH (моль:моль)	8,3
Температура, °C	220	Давление реакции (бари)	65

\* НР: Начало реакции.

После начала реакции селективность к этиленгликолю (ЭГ) продолжает повышаться до достижения селективности к ЭГ около 76% через 18 ч. Затем селективность к ЭГ начинает быстро снижаться между 18 и 22 ч. Через 22 ч селективность к ЭГ составляет около 59%. Образование гуминов также отмечено в образцах, собранных во время быстрого снижения.

Сравнительный пример А заканчивают через 31 ч работы из-за низкой селективности к ЭГ и образования гуминов. Через 31 ч селективность к ЭГ составляет около 15%.

Пример 1.

Пример 1 проводят в том же ПРМ и в тех же условиях, как в сравнительном примере А.

Суспензию гетерогенного катализатора готовят смешиванием 90 г глицерина, 90 г ультрарачистой воды и 10 г гетерогенного 5 мас.% катализатора рутения на угле (т.е. 5 мас.% Ru/C катализатора).

В начале реакции ПРМ заполняют частью этой смеси так, чтобы в ПРМ было загружено 9,19 г Ru/C. Кроме того, готовят некоторое количество картриджей, где каждый картридж содержит смесь 4,5 г глицерина и 4,5 г ультрарачистой воды вместе с 0,5 г 5 мас.% Ru/C катализатора.

Затем непрерывный поток углевода, содержащий около 10,8 мас.% глюкозы в ультрарачистой воде, и непрерывный поток гомогенного катализатора, содержащий 0,43 мас.% вольфрамовой кислоты (H<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>) в смеси ультрарачистой воды и глицерина (около 50 мас.% воды и около 50 мас.% глицерина, по отношению к общей массе воды и глицерина), отдельно непрерывно закачивают в ПРМ. Кроме того, гидроксид натрия добавляют в молярном отношении вольфрамовой кислоты к гидроксиду натрия 6,4. Водород подают в реактор через погружную трубку с фильтром на конце с постоянной скоростью 8 г/ч.

Температуру реакции поддерживают в среднем около 220°C, давление реакции поддерживают в среднем около 63 бар индикаторных, соответствующих 6,4 МПа абс. Система работает при среднем времени пребывания около 24 мин. Условия реакции суммированы в табл. 2.

Таблица 2

Условия реакции из примера 1

Конц. потока глюкозы, % масс.	10,8	Ru/C в НР*, г	9,19
Конц. вольфрамовой кислоты, % масс.	0,43	Ультрарачистая вода, г	200,1
Время пребывания, мин	24,0	Глицерин, % масс.	18,9
Добавленный Ru/C, г	5,9	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> :NaOH (моль:моль)	6,4
Температура, °C	220	Давление реакции (бари)	63

\* НР: Начало реакции.

После начала реакции исходная селективность к этиленгликолю (ЭГ) постепенно повышается. Через 24 ч работы, когда Селективность к ЭГ достигает около 58%, один из указанных выше картриджей применяют для впрыска приблизительно 0,5 г свежего Ru/C катализатора, растворенного в растворе 4,5 г глицерина и 4,5 граммов ультрарачистой воды, в реактор. Наблюдают немедленное увеличение селективности к сорбиту и снижение селективности к ЭГ. Несколько часов позже селективность к ЭГ и селективность к сорбиту начинает восстанавливаться и снижаться, соответственно. Как только селективность к ЭГ снова достигает около 58% (через около 31 ч), другой картридж применяют для впрыска приблизительно 0,5 г свежего Ru/C катализатора в реактор. Эту процедуру повторяют всю оставшееся время прогона с интервалом между инъекциями от 3 до 10 ч. В общем, приблизительно 5,5 г (влажного) дополнительного Ru/C катализатора добавляют во время реакции в примере 1. Так как смесь суспензии катализатора готовят при температуре окружающей среды, содержащей 50/50 (мас./мас.) глицерина и воды, каждый впрыск суспензии Ru/C вызывает моментальное падение температуры реактора и вызывает временное нарушение выходящей композиции.

Система работает в целом в течение 90 ч времени прогона. Через 90 ч селективность к ЭГ составляет около 63% и селективность к сорбиту составляет около 6%. В течение периода после начального периода в 24 ч достигается средняя селективность к этиленгликолю, составляющая около 49%.

Израсходованный Ru/C катализатор выделяют из системы, сушат и хранят и затем анализируют. В

дополнение к рутению и углероду, в израсходованном катализаторе также были найдены отложившиеся частицы вольфрама. Анализ индуктивно связанной плазмой (ИСП) показывает, что израсходованный катализатор содержит около 4,2 мас.% рутения и около 5,6 мас.% вольфрама, что соответствует молярному отношению молей вольфрама к молям рутения около 0,73. Однако неизвестно, вымывались ли какие-либо частицы вольфрама в процессе обработки. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XANES/XES) высушенного израсходованного катализатора показывает присутствие 79 мас.% WO<sub>3</sub> и 21 мас.% WO<sub>2</sub> компонентов.

Пример 2.

Пример 2 проводят, как пример 1, за исключением того, что незначительно меньшую концентрацию глюкозы используют в сырье (т.е. 9,1 мас.%) и используют незначительно меньшую концентрацию вольфрамовой кислоты (т.е. 0,40 мас.%).

Снова, суспензию гетерогенного катализатора готовят смешиванием 90 г глицерина, 90 г ультрачистой воды и 10 г гетерогенного 5 мас.% катализатора рутения на угле (т.е. 5 мас.% Ru/C катализатора).

В начале реакции ПРМ заполняют частью этой смеси так, чтобы в ПРМ было загружено 9,19 г Ru/C. Кроме того, готовят некоторое количество картриджей, где каждый картридж содержит смесь 4,5 г глицерина и 4,5 г ультрачистой воды вместе с 0,5 г 5 мас.% Ru/C катализатора.

Условия реакции для примера 2 суммированы в табл. 3.

Таблица 3

Условия реакции из примера 2

Конц. потока глюкозы, % масс.	9,1	Ru/C в НР*, г	9,19
Конц. вольфрамовой кислоты, % масс.	0,40	Ультрачистая вода, г	200,0
Время пребывания, мин	24,0	Глицерин, % масс.	19,0
Добавленный Ru/C, г	15,2	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> :NaOH (моль:моль)	7,2
Температура, °C	220	Давление реакции (бар)	63

\* НР: Начало реакции.

Результаты превращения глюкозы, результаты селективности к этиленгликолю (ЭГ) и результаты селективности к сорбиту из примера 2 показаны в табл. 4 и на фигуре. В моменты впрыска катализатора образцы берут до такого впрыска катализатора.

После начала реакции исходная селективность к ЭГ показала более быстрое повышение, чем в примере 1, где селективность к ЭГ достигает селективности около 57% за 14 ч. Это происходит частично из-за незначительно более низкой концентрации глюкозы в сырье.

Впрыски катализатора делают в среднем между 2 и 5 ч, так как селективность к этиленгликолю колеблется меньше и восстанавливается быстрее, чем в примере 1. Для предотвращения превышения 55% селективности к ЭГ в некоторых случаях катализатор вводят достаточно часто, так как селективность к ЭГ выше, чем в примере 1. В целом, около 14 Ru/C катализатора добавляют в реактор в примере 2.

Система работает в целом в течение 102 ч времени прогона. Через 102 ч селективность к ЭГ составляет около 56% и селективность к сорбиту составляет около 10%. В течение периода после начального периода в 14 ч достигается средняя селективность к этиленгликолю, составляющая около 61%.

Анализ индуктивно связанной плазмой (ИСП) показывает, что израсходованный катализатор содержит около 1,5 мас.% рутения и около 48 мас.% вольфрама. Молярное отношение вольфрама к рутению может быть рассчитано как около 17,6.

Таблица 4

Результаты примера 2

Прогон (ч)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Ru/C (г)														0,5			0,5			
Превр. (%)	100,0	99,8	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,8	99,8	99,8	99,8	99,8	99,7	99,8	99,8	99,8	99,8
Сел. ЭГ (%)	13,3	12,7	24,8	34,7	40,7	44,7	48,0	46,7	48,1	52,0	54,1	55,0	56,1	57,2	52,3	51,1	55,4	52,7	53,1	56,2
Сел. СБ (%)	0,6	41,6	36,1	28,2	23,7	21,0	19,4	20,0	18,6	15,7	14,7	14,6	13,5	12,9	16,1	16,3	13,4	14,9	14,6	12,2
Прогон (ч)	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Ru/C (г)	0,5		0,5		0,5			0,5			0,5		0,5		0,5		0,5			0,5
Превр. (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Сел. ЭГ (%)	65,9	65,8	65,1	62,4	62,5	59,9	61,8	66,1	69,4	64,3	65,1	61,7	61,9	59,6	62,8	59,9	57,5	57,4	61,3	63,5
Сел. СБ (%)	4,9	5,7	6,9	7,1	7,2	8,0	7,5	6,2	4,9	6,2	6,0	7,5	7,2	7,6	7,1	9,0	9,8	8,4	7,2	6,4

Прогон (ч)	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Ru/C (г)		0,5			0,5				0,5		0,5				0,5				0,5	
Превр. (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,7	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Сел. ЭГ (%)	62,8	65,1	66,8	66,5	63,6	57,2	56,6	61,3	63,9	62,7	62,6	59,0	59,7	62,2	63,9	60,4	60,8	61,9	63,5	62,3
Сел. СБ (%)	6,3	6,1	5,2	8,0	7,3	10,6	10,2	7,8	5,8	6,6	6,6	7,5	7,8	6,8	6,2	7,2	6,8	6,4	5,7	7,3
Прогон (ч)	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Ru/C (г)			0,5				0,5								0,5					
Превр. (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9	99,9	100,0	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Сел. ЭГ (%)	60,5	62,2	64,9	62,2	62,7	63,8	67,0	58,9	54,1	49,9	52,4	56,9	60,5	64,5	65,7	63,7	58,6	60,8	63,6	65,0
Сел. СБ (%)	8,6	6,8	5,1	5,9	5,9	5,8	5,0	12,4	9,0	14,9	13,4	8,9	6,7	5,3	4,2	5,9	7,4	6,8	6,1	5,6
Прогон (ч)											101					102				
Ru/C (г)																				
Превр. (%)											99,9					99,9				
Сел. ЭГ (%)											60,8					55,6				
Сел. СБ (%)											8,2					10,0				

Ru/C = количество дополнительного гетерогенного катализатора 5 мас.% рутения на угле (граммы).

Превр. = превращение глюкозы (%).

Сел. ЭГ = Селективность к этиленгликолю (%).

Сел. СБ = Селективность к сорбиту (%).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Непрерывный или полунепрерывный способ получения этиленгликоля из источника углевода, включающий

взаимодействие в реакторе при температуре в интервале от 170 до 270°C по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя и системы катализаторов, с получением этиленгликоля;

поддержание селективности к этиленгликолю в интервале от 35 до 85% непрерывным или периодическим добавлением дополнительного гетерогенного катализатора в реактор,

где селективность к этиленгликолю непрерывно или периодически определяют и сравнивают с одним или более предварительно установленными порогами и где дополнительный гетерогенный катализатор подают в реактор, если такой порог достигается или превышает, и

где системой катализаторов является система катализаторов, включающая:

а) гомогенный катализатор, который находится в реакторе, где гомогенный катализатор содержит соединение вольфрама, выбранное 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 и  $M$  является металлом, вольфрамата аммония, метавольфрамата аммония, соединений вольфрамата, содержащих по меньшей мере один элемент группы 1 или 2;

б) первый гетерогенный катализатор, который находится в реакторе, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где первый гетерогенный катализатор дополнительно содержит некоторое количество вольфрама; и

с) второй гетерогенный катализатор, который непрерывно или периодически добавляют в реактор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов на подложке из носителя и где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам; или количество вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла меньше, чем молярное отношение молей вольфрама к молям переходного металла в первом гетерогенном катализаторе;

где непрерывно или периодически второй гетерогенный катализатор добавляют в реактор и где предпочтительно селективность к этиленгликолю поддерживают непрерывным или периодическим добавлением второго гетерогенного катализатора в реактор.

2. Способ по п.1, где второй гетерогенный катализатор не содержит вольфрам или количество соединения вольфрама в молярном отношении молей вольфрама к молям переходного металла составляет менее 10:1, предпочтительно менее 5:1 и более предпочтительно менее 1:1.

3. Способ по п.1 или 2, где в реакторе частицы соединения вольфрама откладываются на поданный второй гетерогенный катализатор и второй гетерогенный катализатор превращается в первый гетерогенный катализатор.

4. Способ по любому из пп.2, 3, где непрерывно или периодически часть первого гетерогенного катализатора удаляют из реактора.

5. Способ по любому из пп.1-4, где дополнительно источник углевода непрерывно или периодически добавляют в реактор и где массовое отношение непрерывно или периодически добавляемого второго гетерогенного катализатора к непрерывно или периодически добавляемому источнику углевода постоянно поддерживают в интервале 0,5:100-1,0:100.

6. Способ по любому из пп.1-5, где первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор содержит одно или более соединений вольфрамата, предпочтительно диоксид вольфрама и/или триоксид вольфрама, отложенные на переходный металл и/или носитель.

7. Способ по любому из пп.1-6, где реактором является проточный реактор с мешалкой.

