

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040952**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.08.23**

(21) Номер заявки  
**202092099**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.03.14**

(51) Int. Cl. **C07C 29/132 (2006.01)**  
**C07C 31/20 (2006.01)**  
**C07C 31/26 (2006.01)**

---

(54) **СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

---

(31) **2020583**

(32) **2018.03.14**

(33) **NL**

(43) **2020.11.26**

(86) **PCT/EP2019/056518**

(87) **WO 2019/175369 2019.09.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АВАНТИУМ НОЛИДЖ СЕНТР Б.В.**  
**(NL)**

(72) Изобретатель:  
**Деккер Паула, Ван Дер Вал Ян**  
**Корнелис, Грутер Герардус Йоханнес**  
**Мария, Сингх Джагдип, Маккей**  
**Бенджамин (NL)**

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

(56) **WO-A1-2017097847**  
**CN-A-106868305**  
**CN-B-102643165**

---

(57) Способ получения этиленгликоля, включающий стадии: (i) подачи в первый реактор источника углевода, растворителя, водорода, первого гетерогенного катализатора, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов, и гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам; (ii) взаимодействия в первом реакторе при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя, первого гетерогенного катализатора и гомогенного катализатора; (iii) удаления из первого реактора потока продукта первого реактора и отделения из такого потока продукта первого реактора по меньшей мере одной фракции, богатой этиленгликолем; и одной фракции богатой сорбитом, содержащей концентрированный гомогенный катализатор; (iv) подачи во второй реактор водорода и по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор; (v) взаимодействия во втором реакторе при температуре от 200°C или более до 300°C или менее по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов; (vi) удаления потока продукта второго реактора из второго реактора.

---

**040952**  
**B1**

**040952**  
**B1**

**Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение относится к способу производства этиленгликоля.

**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 возобновляемых ресурсов, таких как углеводы. Обеспечивая получение алкиленгликолей, таких как этиленгликоль, из возобновляемых ресурсов, зависимость от горючих ископаемых преимущественно снижается.

В CN 102643165 описан способ получения этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля непрерывным гидрокрекингом сахаров. Способ проводят в реакторе с применением каталитически активных частиц вольфрама. Жидкий поток, выходящий из реактора, делят на две части. Одну часть жидкого потока, выходящего из реактора, загружают в дистилляционную систему, и другую часть жидкого потока, выходящего из реактора, возвращают непосредственно в реактор для разбавления реакционной жидкости. В дистилляционной системе получают многоатомные тяжелые фракции и непрореагировавший сахарид, которые возвращают в реактор для последующего гидрокрекинга. Таким образом, растворенные компоненты вольфрама в тяжелых фракциях восстанавливают и рециркулируют в реакцию.

Также в WO 2016/114658 описан способ получения этиленгликоля из источника углевода. Источник углевода подвергают взаимодействию с водородом в присутствии разбавителя и системы катализаторов, содержащей соединение вольфрама и по меньшей мере один металл для гидрогенолиза, выбранный из групп 8, 9 или 10 периодической системы элементов. WO 2016/114658 показывает, что высшие полиолы, такие как глицерин, эритрит или сорбит, как правило, образуются как побочные продукты в способе получения этиленгликоля из углеводов. Возможно, полиол, например глицерин, ксилит, сорбит или эритрит, могут быть добавлены в разбавитель. Они также могут применяться в качестве выводящего вещества для бутиленгликоля и затем рециркулироваться в процесс. Процесс может проводиться в условиях режима непрерывной работы, где сырье содержит, по меньшей мере, разбавитель (содержащий алкиленгликоль) и источник углевода; и где такое сырье пропускают через реактор идеального вытеснения в присутствии водорода, а также в присутствии каталитической системы.

Хотя высшие полиолы, такие как сорбит, могут быть рециркулированы как описано в WO 2016/114658, значительное рециркулирование таких высших полиолов нежелательно. В условиях реактора для конверсии источника углевода, высшие полиолы, такие как сорбит, не могут быть полностью превращены. В результате концентрация таких высших полиолов будет возрастать, делая способ менее подходящим для непрерывного действия.

В WO 2015028398 описан способ получения этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля из исходного материала, содержащего один или более сахаридов, где способ содержит стадии: i) подачи исходного материала и водорода в первый реактор, где первый реактор работает при перемешивании; ii) взаимодействия указанного исходного материала и водорода в первом реакторе в присутствии растворителя и каталитической системы; iii) непрерывного удаления потока продукта первого реактора из первого реактора; iv) подачу по меньшей мере части потока продукта первого реактора во второй реактор, где реактор работает по существу в режиме потока вытеснения; и v) дальнейшего взаимодействия потока продукта первого реактора с водородом в присутствии растворителя и, необязательно, каталитической системы во втором реакторе. Каталитическая система может содержать один или более материалов, выбранных из переходных металлов из групп 8, 9 или 10 или их соединения и один или более материалов, выбранных из вольфрама, молибдена и их соединений и комплексов. В одном варианте, гомогенную каталитическую систему применяют в первом реакторе, которая может оставаться в потоке продукт первого реактора и подаваться во второй реактор в этом потоке.

В WO 2015028398 желают получить полную конверсию исходного материала и/или любых промежуточных соединений и желают снизить образование побочных продуктов. Снижение образования побочных продуктов, однако, не показано в примерах. Наоборот, как показано в примерах WO 2015028398, хотя в примерах 2 и 3 образование желаемого продукта, моно-этиленгликоля, повышается на десятки процентов, образование побочного 1,2 бутандиола повышается на сотни процентов. Образование побочных высших полиолов, таких как глицерин, эритрит или сорбит, не определено, но также может ожидать их повышение в данных обстоятельствах.

Было бы достижением в данной области техники обеспечить улучшенный способ получения этиленгликоля, который позволяет избежать накопления высших полиолов (также называемых тяжелыми полиолами), таких как сорбит, в способе. Кроме того, было бы достижением в данной области техники, если бы можно было предотвратить накопление таких тяжелых полиолов экономически привлекательным способом.

**Сущность изобретения**

Такой способ был получен с помощью способа в соответствии с данным изобретением. Следова-

тельно, в данном изобретении представлен способ производства этиленгликоля, включающий стадии:

(i) подачи в первый реактор источника углевода, растворителя, водорода, первого гетерогенного катализатора, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 периодической системы элементов, и гомогенного катализатора, где гомогенный катализатор содержит вольфрам;

(ii) взаимодействия в первом реакторе при температуре в интервале от 170°C или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя, первого гетерогенного катализатора и гомогенного катализатора;

(iii) удаления из первого реактора потока продукта первого реактора и отделения из такого потока продукта первого реактора по меньшей мере

одной фракции, богатой этиленгликолем; и

одной фракции, богатой сорбитом, содержащей концентрированный гомогенный катализатор;

(iv) подачи во второй реактор водорода и по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор;

(v) взаимодействия во втором реакторе при температуре от 200°C или более до 300°C или менее по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической система элементов;

(vi) удаления потока продукта второго реактора из второго реактора.

Стадия (vi) может дополнительно преимущественно содержать необязательное рециркулирование по меньшей мере части потока продукта второго реактора в первый реактор.

Как указано в WO 2016114658, высшие полиолы, такие как глицерин, эритрит или сорбит, образуются как побочные продукты в первом реакторе. Эти высшие полиолы имеют высокие температуры кипения (т.е. температуры кипения выше 250°C при атмосферном давлении 0,1 МПа (мегапаскалей)) и здесь также упоминаются как "тяжелые полиолы". Под полиолом здесь понимают органическое соединение, содержащее множество, достаточно три или более, гидроксильных групп. Особенно интересным побочным тяжелым полиолом является сорбит.

Как объяснено выше, простая рециркуляция таких тяжелых полиолов приведет к медленному увеличению концентрации тяжелых полиолов в потоке продукта реактора, делая способ менее подходящим для непрерывной работы. Как показано в WO 2015028398, простое дальнейшее взаимодействие потока продукта реактора из первого реактора в другой второй реактор также не решает проблему.

Высокая растворимость гомогенного катализатора в тяжелых полиолах также затрудняет отделение такого гомогенного катализатора из потока продукта реактора осаждением и/или фильтрацией. Удаление тяжелых полиолов вакуумной дистилляцией также было определено как сложное.

При отделении тяжелых полиолов и конверсии таких тяжелых полиолов в продукты с меньшей температурой кипения в отдельном втором реакторе, может быть получен поток, содержащий гомогенный катализатор, растворенный в смеси, содержащей алкиленгликоли, другие диолы и/или другие полиолы, который очень подходит для рециркулирования в первый реактор. Гомогенный катализатор также можно легче отделять из такой смеси выпариванием, дистилляцией, осаждением и/или фильтрацией.

Изобретатели неожиданно обнаружили, что конверсия тяжелых полиолов становится возможной во втором реакторе, если в таком втором реакторе применяют систему катализатором с более высокими концентрациями гомогенного катализатора, чем в первом реакторе.

Преимущественно, при способе в соответствии с данным изобретением побочный сорбит, образовавшийся в первом реакторе, может быть концентрирован в богатой сорбитом фракции, содержащей также концентрированный гомогенный катализатор. Затем такая богатая сорбитом фракция может преимущественно быть направлена вместе с концентрированным гомогенным катализатором во второй реактор, где сорбит может быть, по меньшей мере, частично превращен в низкипящие продукты.

#### **Краткое описание чертежей**

Изобретение иллюстрировано следующим чертежом.

На фигуре показан пример способа в соответствии с данным изобретением.

#### **Подробное описание изобретения**

Стадия (i) включает подачу в первый реактор источника углевода, растворителя, водорода, первого гетерогенного катализатора, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов, и гомогенный катализатор, где гомогенный катализатор содержит вольфрам.

Под источником углевода здесь понимают любой 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 возобновляемые 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

сиропа декстрозы, сиропа мальтозы, сиропа сахарозы, сиропа 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 первый реактор в потоке сырья, содержащем источник углевода и растворитель, где такой поток сырья содержит от 1,0 мас.% (массового процента) или более, предпочтительно, 10,0 мас.% или более, и более предпочтительно, 20,0 мас.% или более 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 указанном интервале концентрации, может легко транспортироваться. Поток сырья также может состоять из только (100 мас.%) источника углевода. Для практических целей источник углевода может подаваться в первый 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 50,0 мас.% или менее, более предпочтительно 30,0 мас.% или менее источника углевода по отношению к общей массе источника углевода и растворителя. Наиболее предпочтительно, поток сырья, содержащий или состоящий из источника углевода и растворителя, подают в первый реактор, где такой поток сырья содержит от 20,0 мас.% или более до 50,0 мас.% или менее, более предпочтительно, 30,0 мас.% или менее источника углевода по отношению к общей массе источника углевода и растворителя. Полагают, что такой поток сырья, содержащий 20,0 мас.% или более источника углевода, может сделать способ более экономически привлекательным. Такой растворитель может содержать любые из растворителей, указанных ниже, но, предпочтительно, воду. Наиболее предпочтительно, источник углевода подают в первый 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 источника 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.

Предпочтительно, часть растворителя подается по меньшей мере в части потока продукта второго реактора, рециркулированного со стадии (vi). Такая по меньшей мере часть потока продукта второго реактора предпочтительно содержит гомогенный катализатор, растворенный в растворителе. Такой растворитель может предпочтительно содержать продукты конверсии тяжелых полиолов, например алкиленгликоли и/или другие диолы. Как объясняется ниже, эти алкиленгликоли и/или другие диолы могут быть очень подходящими растворителями.

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

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 первый реактор.

Вода может быть очень подходящим растворителем, так как большинство углеводов растворимы в воде. Такая вода может быть необязательно смешана с органическими растворителями, что оказывает благоприятное действие на растворимость любых реагентов или дает другие преимущества.

Следовательно, растворитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из воды и 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 моноалканаолами, такими как метанол, этанол, пропанол, бутанол и их смеси. Для способа в соответствии с данным изобретением такие легкие моноалканола, однако, менее предпочтительны. Алканаолом 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 конверсия 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 тяжелых полиолов, или смеси двух или более из них. Наиболее предпочтительно, растворитель содержит смесь воды, одного или более алкиленгликолей и, необязательно, одного или более тяжелых полиолов.

Предпочтительно, растворитель непрерывно или периодически добавляют в первый реактор. Одновременно часть растворителя может быть непрерывно или периодически отводиться из первого 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 широком интервале. Должным образом, объемное отношение является не очень низким, так как реакция хорошо проходит 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 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. Предпочтительные значения общего давления представлены ниже.

Водород должным образом может подаваться через погружную трубку, например погружную трубку рядом с мешалкой, или через распределитель, например аэратор, в первый 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.

Кроме источника углевода, растворителя и водорода в первый реактор подают 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.

Гомогенный катализатор и гетерогенный катализатор вместе также обозначены как система катализаторов.

Гомогенный катализатор также означен здесь как вольфрамсодержащий гомогенный катализатор.

Вольфрам может присутствовать в виде элементарного вольфрама или в виде соединения вольфрама. Таким соединением вольфрама может быть, например, вольфрамовая кислота или вольфрамат. Поэтому 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 +5 или +6. При растворении в реакционной смеси, растворенный вольфрам или соединение вольфрама может образовывать комплексы с (другими) компонентами растворителя и/или реакционной смеси.

Гомогенный катализатор, подаваемый в первый реактор, может быть свежим гомогенным катализатором или рециркулированным гомогенным катализатором, происходящим из, например, потока продукта второго реактора. 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.

Рециркулированный гомогенный катализатор может быть просто обозначен как "рециркулированный" гомогенный катализатор. Предпочтительно, гомогенный катализатор, подаваемый в первый реактор на стадии (i), содержит рециркулированный гомогенный катализатор или сочетание прямогонного гомогенного катализатора 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, дистилляцией) из выходящего 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, 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 первый 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, соединения вольфрама также обозначены здесь как частицами вольфрама. Под частицами вольфрама здесь понимают любое соединение, содержащее элемент вольфрам в любом виде или форме или степени окисления.

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

Количество вольфрама, которое подается в первый 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 первый реактор. В то же время часть соединения вольфрама может непрерывно или периодически выводиться из первого реактора, должным образом через поток продукта первого реактора. Хотя вольфрам возможно добавлять периодически, предпочтительно обеспечивать непрерывное добавление вольфрама в первый 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 1,0 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 мас.% (соответствует 100 массовым частям на миллион (мас.ч./млн)), предпочтительно 0,05 мас.% или более, до 0,5 мас.% или менее вольфрама (рассчитанное как металлический вольфрам) по отношению к общей массе реакционной смеси.

Первый гетерогенный катализатор и второй гетерогенный катализатор каждый независимо содержат один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов. Как показано в WO 2016/114658, 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. Наиболее предпочтительными являются никель, рутений и их сочетания. 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. Также возможно, чтобы переходный металл присутствовал в частично вольфрамированной форме. Под частично вольфрамированным переходным металлом здесь понимают переходный металл, который частично покрыт отложившимися частицами вольфрама.

Первый гетерогенный катализатор, соответственно второй гетерогенный катализатор, каждый независимо, 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 (также называемый "активный 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.

Как более подробно объясняется ниже, первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор, например, может присутствовать в виде эмульсии, суспензии или в виде неподвижного слоя. Предпочтительно, первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор, каждый независимо содержит 1,0 мас.% или более до 50,0 мас.% или менее переходного металла, более предпочтительно 2,0 мас.% или более, еще более предпочтительно 5,0 мас.% или более, до 50,0 мас.% или менее, более предпочтительно 20,0 мас.% или менее переходного металла по отношению к общей массе переходного металла и носителя. Если применяемый поток сырья в первый реактор содержит 20,0 мас.% или более источника углевода по отношению к общей массе источника углевода и растворителя, предпочтительно применяют первый гетерогенный катализатор, содержащий от 5,0 мас.% или более, более предпочтительно 10,0 мас.% или более, до 50,0 мас.% или менее, более предпочтительно 20,0 мас.% или менее переходного металла по отношению к общей массе переходного металла и носителя. Полагают, что такая более высокая загрузка переходного металла может преимущественно способствовать конверсии потока сырья с более высокой концентрацией источника углевода.

Возможно, чтобы первый гетерогенный катализатор содержат более одного металла. Должным образом, первый гетерогенный катализатор может содержать по меньшей мере один благородный металл, выбранный из группы, состоящей из Pd, Pt, Ru, Rh и Ir, в сочетании с переходным металлом, выбранным из группы переходных металлов из групп 8, 9 или 10 Периодической системы элементов. Первый гетерогенный катализатор, например, может содержать сочетание металлов, например, Ni/Ir, Ni/Pt, Ni/Pd, Ni/Ru, Ru/Ir, Ru/Pt или Ru/Pd.

Более того, как объясняется более подробно ниже, во время реакции частицы вольфрама могут откладываться на первый гетерогенный катализатор и/или второй гетерогенный катализатор. Поэтому по меньшей мере часть первого гетерогенного катализатора и/или по меньшей мере часть второго гетерогенного катализатора может содержать вольфрам в дополнение к одному или более переходному металлу из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов.

Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением является непрерывным или полунепрерывным способом. Предпочтительно, суспензию первого гетерогенного катализатора, например, вместе с растворителем, периодически или непрерывно добавляют в первый реактор.

Во время стадии (ii) по меньшей мере часть переходного металла может вольфрамироваться. Под вольфрамированием здесь понимают то, что такой переходный металл может быть покрыт отложившимися частицами вольфрама. Любой частично или полностью вольфрамированный гетерогенный катализатор может быть частично восстановлен и рециркулирован. Поэтому первый гетерогенный катализатор, подаваемый в первый реактор, может содержать или не содержать любой вольфрамированный переходный металл.

Предпочтительно, такая суспензия первого гетерогенного катализатора содержит от 5 мас.% или

более до 90 мас.% или менее, более предпочтительно, 70 мас.% или менее, наиболее предпочтительно, 50 мас.% или менее гетерогенного катализатора по отношению к общей массе такой суспензии. Предпочтительно, такая суспензия является суспензией гетерогенного катализатора в воде и/или алкиленгликоле, например этиленгликоле, и/или пропиленгликоле, и/или бутиленгликоле, и/или полиоле.

Массовое отношение общего количества частиц вольфрама (рассчитанное на основе металла), подаваемых в первый реактор, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), подаваемому в первый реактор, может варьироваться в широком интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, подаваемых в первый реактор, 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.)).

Массовое отношение общего количества частиц вольфрама (рассчитанное на основе металла), присутствующих в первом реакторе, к переходному металлу (рассчитанное на основе металла), присутствующему в первом реакторе, также может варьироваться в значительном интервале. Массовое отношение массы вольфрама к общей массе переходного металла, все рассчитанные на основе металла, присутствующих в первом реакторе, предпочтительно, варьируется 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, присутствующих в первом реакторе, предпочтительно, варьируется 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 первом 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 мас.% или более, более предпочтительно, от 1 мас.% 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.

Первый реактор может быть реактором любого типа, подходящего для производства этиленгликоля из источника углевода. Предпочтительно, первый реактор является перемешивающим или смесительным реактором. Первый 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, первый 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.

Стадия (ii) включает взаимодействие в первом реакторе при температуре от 170°C или более до 270°C или менее по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя, первого гетерогенного катализатора и гомогенного катализатора. Такая реакция должным образом дает, по меньшей мере, этиленгликоль и сорбит и, необязательно, один или более других диолов и/или других полиолов. Время пребывания в первом реакторе может варьироваться. Предпочтительно, среднее время пребывания источника углевода в первом 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 углевода в первом 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, бо-



лее предпочтительно 45 мин или менее. Полагают, что такое длительное время пребывания может преимущественно способствовать конверсии 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  $0,5-2,0 \text{ ч}^{-1}$ .

Парциальное давление водорода во время стадии (ii) 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 на стадии (ii) составляет должным образом по меньшей мере 1,0 МПа, предпочтительно по меньшей мере 2,0 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 3,0 МПа. Общее давление на стадии (ii) составляет, должным образом, 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  $20^\circ\text{C}$  будет ниже, чем фактическое давление при температуре реакции. Давление на стадии (ii), при превращении обратно в  $20^\circ\text{C}$ , 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, обязательно 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 на стадии (ii) 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 способом, водород, предпочтительно, подают непрерывно или полунепрерывно.

Реакция может проводиться в широком спектре температур. В первом реакторе по меньшей мере часть источника углевода взаимодействует с водородом или температуре от  $170^\circ\text{C}$  или более до  $270^\circ\text{C}$  или менее. Более предпочтительно, по меньшей мере часть источника углевода и водород взаимодействуют при температуре в интервале от  $200^\circ\text{C}$  или более до  $240^\circ\text{C}$  или менее. Первый реактор может быть доведен до температуры в этих интервалах до добавления любого исходного материала, и может поддерживаться при температуре в этом интервале.

Реакция на стадии (ii) должным образом дает поток продукта первого реактора. Этот поток продукта первого реактора должным образом содержит этиленгликоль, сорбит и, обязательно, один или более других побочных продуктов, таких как эритрит. Поток продукта первого реактора может должным образом содержать, например, этиленгликоль (этан-1,2-диол) и один или более побочных продуктов, таких как диэтиленгликоль (2,2'-оксиэтан-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). Глицерин (пропан-1,2,3-триол), сорбит (гексан-1,2,3,4,5,6-гексол) и эритрит (бутан-1,2,3,4-тетраол) являются полиолами, имеющими высокую температуру кипения (т.е. температуру кипения более  $250^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении 0,1 МПа). Как объясняется выше, такие полиолы, имеющие температуру кипения выше  $250^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении 0,1 мегапаскаля, также обозначены здесь как "тяжелые полиолы".

Стадия (iii) включает удаление из первого реактора потока продукта первого реактора и отделение из такого потока продукта первого реактора по меньшей мере

одной богатой этиленгликолем фракции; и

одной богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор.

Под богатой сорбитом фракцией здесь понимают фракцию потока продукта первого реактора, содержащую более высокую концентрацию, например более высокий массовый процент сорбита, чем сам поток продукта первого реактора. Такая богатая сорбитом фракция также может быть обозначена здесь как обогащенная сорбитом фракция. Предпочтительно, богатая сорбитом фракция может включать от 5 мас.% или более, более предпочтительно 10 мас.% или более, еще более предпочтительно 20 мас.% или более и наиболее предпочтительно 30 мас.% или более до 100 мас.% или менее сорбита, должным образом, 90 мас.% или менее, по отношению к общей массе богатой сорбитом фракции.

Под "богатой этиленгликолем фракцией" здесь понимают фракцию потока продукта первого реактора, содержащую более высокую концентрацию, например более высокий массовый процент, этиленгликоля, чем сам поток продукта первого реактора. Такая богатая этиленгликолем фракция также может быть обозначена здесь как обогащенная этиленгликолем фракция. Предпочтительно, богатая этиленгли-

колем фракция может включать от 5 мас.% или более, более предпочтительно 10 мас.% или более, еще более предпочтительно 20 мас.% или более и наиболее предпочтительно 30 мас.% или более до 100 мас.% или менее, должным образом, 90 мас.% или менее этиленгликоля, по отношению к общей массе богатой этиленгликолем фракции.

Разделение может проводиться любым методом, известным любому специалисту в данной области техники как подходящий, включая, например, выпаривание и/или дистилляцию.

Более предпочтительно, стадия (iii) включает отделение, например дистилляцией по меньшей мере части потока продукта первого реактора на одну или более, бедные сорбитом фракции и по меньшей мере одну богатую сорбитом фракцию. Под бедной сорбитом фракцией здесь понимают фракцию потока продукта первого реактора, содержащую более низкие концентрации, например более низкий массовый процент, сорбита, чем сам поток продукта первого реактора. Такая бедная сорбитом фракция также может быть здесь обозначена как обедненная сорбитом фракция. Одна или более бедных сорбитом фракций должным образом могут быть обогащены алкиленгликолем, например этиленгликолем или пропиленгликолем. Должным образом, стадия (iii) поэтому может включать разделение, например, дистилляцией по меньшей мере части потока продукта первого реактора на по меньшей мере

одну богатую этиленгликолем, бедную сорбитом фракцию;

одну или более других бедных сорбитом фракций; и

одну богатую сорбитом фракцию, содержащую концентрированный гомогенный катализатор.

Богатая этиленгликолем фракция должным образом может быть далее очищена с получением очищенного продукта этиленгликоля.

До отделения, например, на стадии дистилляции, богатой сорбитом фракции и/или богатой этиленгликолем фракции, поток продукта первого реактора предпочтительно сначала дегазируют для удаления любого остаточного водорода. Затем дегазированный поток продукта первого реактора может быть направлен в один или более испарителей для отделения одной или более фракций, содержащих или состоящих из одного или более C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканолов и/или воды. Под C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканами здесь понимают моноалканола, содержащие от 1 до 4 атомов углерода. Примеры таких одного или более C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканолов включают метанол, этанол, пропанол и/или бутанол.

Предпочтительно, по меньшей мере часть оставшегося потока продукта первого реактора (из которого, необязательно, уже удалены водород, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканола и/или вода) затем дистиллируют на по меньшей мере

одну или более бедных сорбитом, необязательно обогащенных алкиленгликолем фракций; и

одну богатую сорбитом фракцию, содержащую концентрированный гомогенный катализатор, сорбит и, необязательно, один или более других тяжелых полиолов, таких как глицерин и/или эритрит.

Возможно дистиллировать только часть или дистиллировать весь поток продукта первого реактора. Алкиленгликолем, предпочтительно, является этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиол или смесь двух или более из них.

Богатая сорбитом фракция должным образом может быть получена отделением фракции, содержащей соединения, кипящие при температуре 250°C или выше, под давлением 0,1 МПа. Следовательно, должным образом, стадия (iii) содержит удаление из первого реактора потока продукта первого реактора, и отделение из такого потока продукта первого реактора по меньшей мере одной фракции, содержащей соединения, кипящие при температуре 250°C или выше, под давлением 0,1 МПа, а также содержащей концентрированный гомогенный катализатор. Такая фракция, содержащая соединения, кипящие при температуре 250°C или выше, под давлением 0,1 МПа, также может называться здесь как "тяжелая фракция".

Должным образом, стадия (iii) может содержать разделение, например, дистилляцией по меньшей мере части потока продукта первого реактора на фракцию, содержащую соединения, кипящие при температуре ниже 250°C, под давлением 0,1 МПа (также обозначенную здесь как "легкая фракция"); и фракцию, содержащую соединения, кипящие при температуре 250°C или выше, под давлением 0,1 МПа (также обозначенную здесь как "тяжелая фракция"). Такая легкая фракция должным образом может быть богатой этиленгликолем фракцией, в то время как такая тяжелая фракция должным образом может быть богатой сорбитом фракцией. Специалист в данной области техники поймет, что для отделения указанных выше соединений может проводиться любая дистилляция при пониженном давлении или даже в вакууме для того, чтобы провести разделение при температуре ниже 250°C.

Эта богатая сорбитом фракция или тяжелая фракция, предпочтительно, содержит не только сорбит, но также другие тяжелые полиолы, такие как глицерин и эритрит. Предпочтительно, фракция содержит от 0,5 мас.% или более до 99,5 мас.% или менее, более предпочтительно от 1,0 мас.% или более до 60,0 мас.% или менее тяжелых полиолов (т.е. полиолов, кипящих при температуре равной или выше 250°C под давлением 0,1 МПа), по отношению к общей массе такой фракции. Более предпочтительно, фракция содержит от 0,5 мас.% или более до 99,5 мас.% или менее, более предпочтительно от 1,0 мас.% или более до 60,0 мас.% или менее сорбита по отношению к общей массе такой фракции. Наиболее предпочтительно, богатая сорбитом фракция содержит от 2,0 мас.% или более до 50 мас.% или менее сорбита по отношению к общей массе богатой сорбитом фракции.

Богатая сорбитом фракция дополнительно содержит концентрированный гомогенный катализатор. Под концентрированным гомогенным катализатором здесь понимают гомогенный катализатор в концентрации более концентрации гомогенного катализатора в потоке продукта первого реактора. Предпочтительно, концентрация гомогенного катализатора в богатой сорбитом фракции варьируется от 0,5 мас.% или более до 10,0 мас.% или менее, более предпочтительно от 0,5 до 5,0 мас.% или менее и наиболее предпочтительно в интервале от 1,0 до 5,0 мас.% или менее, в расчете на металлический вольфрам, по отношению к общей массе богатой сорбитом фракции. Гомогенный катализатор может быть концентрирован в богатой сорбитом фракции любым способом, известным специалисту в данной области техники как подходящий, включая выпаривание и/или дистилляцию других соединений в потоке продукта первого реактора.

Сорбит и/или растворенный гомогенный катализатор не могут быть легко дистиллированы. Следовательно, растворенный гомогенный катализатор должным образом может быть концентрирован с сорбитом в богатой сорбитом фракции выпариванием и/или дистилляцией других соединений в потоке продукта первого реактора. Предпочтительно такая богатая сорбитом фракция дополнительно содержит концентрированный гомогенный катализатор, сорбит и один или более других тяжелых полиолов, таких как глицерин и/или эритрит. Кроме того, богатая сорбитом фракция может содержать другие соединения.

Стадия (iv) включает подачу во второй реактор водорода и по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор.

Второй реактор может быть реактором любого типа, известным как подходящий для производства этиленгликоля из источника углевода. Вторым реактором, например, может быть реактор с неподвижным слоем, реактором с капельным потоком, суспензионным реактором, реактором с кипящим слоем, реактором с псевдооживленным слоем, реактором идеального вытеснения, барботажным реактором, реактором с внешней петлей для рециркуляции или проточным реактором с мешалкой (ПРМ) или реактором с механическим перемешиванием другого типа. Наиболее предпочтительно, второй реактор является проточным реактором идеального вытеснения. Первый реактор и второй реактор могут иметь одинаковый или разный тип реактора. Предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением проводят в сочетании реакторов, где первый реактор является проточным реактором с мешалкой, а второй реактор является реактором идеального вытеснения.

При введении богатой сорбитом фракции во второй реактор, богатая сорбитом фракция становится частью реакционной смеси во втором реакторе и затем может быть превращена, как описано ниже.

Только часть или вся богатая сорбитом фракция может быть подана во второй реактор.

Кроме того, свежий поток водорода подают во второй реактор. Должным образом, предпочтения для подачи такого водорода являются такими же, как описаны ранее для первого реактора. Например, водород может подаваться в виде смеси водорода и инертного газа в количествах, описанных ранее для первого реактора.

Если второй реактор не является реактором с неподвижным слоем, но суспензионным реактором, второй гетерогенный катализатор может быть подан отдельно в такой второй реактор в виде суспензии. Предпочтения для такой суспензии указаны выше для суспензии первого гетерогенного катализатора.

Необязательно, стадия (iv) может дополнительно содержать подачу во второй реактор дополнительного растворителя. Предпочтения для такого дополнительного растворителя такие, как описаны выше для растворителя.

Стадия (v) включает взаимодействие во втором реакторе при температуре от 200°C или более до 300°C или менее по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор, с водородом в присутствии второго гетерогенного катализатора, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов.

Время пребывания во втором реакторе может варьироваться. Предпочтительно, среднее время пребывания богатой сорбитом фракции во втором реакторе дольше, чем среднее время пребывания источника углевода в первом реакторе. Предпочтительно, среднее время пребывания богатой сорбитом фракции во втором реакторе составляет по меньшей мере 1 ч. Предпочтительно, среднее время пребывания источника углевода составляет от 1 до 6 ч, более предпочтительно от 1 до 3 ч, наиболее предпочтительно, от 45 до 90 мин. Полагают, что конверсия тяжелых побочных полиолов, таких как сорбит и/или эритрит, выигрывает при более длительном времени пребывания. Предпочтительно, второй реактор является реактором идеального вытеснения, работающим 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 ч<sup>-1</sup>, предпочтительно 0,05-10 ч<sup>-1</sup>.

Предпочтения для парциального давления водорода, применяемого во втором реакторе на стадии (v) такие же, как для парциального давления водорода, применяемого в первом реакторе на стадии (ii). Также предпочтения для общего давления, применяемого во втором реакторе, такие же, как для первого реактора.

Реакцию на стадии (v) предпочтительно проводят при температуре в интервале от 220°C или более до 260°C или менее.

Более предпочтительно, температура T2, применяемая во время реакции во втором реакторе на стадии (v), равна или превышает температуру T1, применяемую во время реакции в первом реакторе на стадии (ii).

Второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов. Второй гетерогенный катализатор может быть таким же или отличаться от первого гетерогенного катализатора. Предпочтительно, однако, состав второго гетерогенного катализатора такая же, как состав первого гетерогенного катализатора, и предпочтения для переходного металла и носителя такие, как для первого гетерогенного катализатора, как описано выше. Предпочтительно, второй гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель в качестве переходного металла, и активированный уголь в качестве носителя. То есть наиболее предпочтительно, гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля. Наиболее предпочтительно, вторым реактором является реактор идеального вытеснения, где второй гетерогенный катализатор присутствует в виде неподвижного слоя.

Гомогенный катализатор на стадии (v) является таким же, как гомогенный катализатор на стадии (ii). Преимущественно, однако, гомогенный катализатор на стадии (v) может присутствовать в более высокой концентрации, чем на стадии (ii). То есть концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси во втором реакторе на стадии (v) должным образом может быть выше, чем концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси в первом реакторе на стадии (ii).

Предпочтения для концентрации гомогенного катализатора такие, как описаны выше для богатой сорбитом фракции. Наиболее предпочтительно, концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси во втором реакторе варьируется от 0,5 мас.% или более до 5,0 мас.% или менее, в расчете на металлический вольфрам, по отношению к общей массе реакционной смеси.

Массовое отношение между общим количеством соединения вольфрама (рассчитанным на основе металла), присутствующего во втором реакторе, и переходного металла (рассчитанным на основе металла), присутствующего во втором реакторе, может варьироваться в широком интервале. Если второй реактор является ПРМ или суспензионным реактором, массовое отношение между общим количеством соединения вольфрама (рассчитанным на основе металла), присутствующего во втором реакторе, и переходного металла (рассчитанным на основе металла), присутствующего во втором реакторе, предпочтительно выше, чем массовое отношение между общим количеством соединения вольфрама (рассчитанным на основе металла), присутствующего в первом реакторе, и переходного металла (рассчитанным на основе металла), присутствующего в первом реакторе. Также если второй реактор является ПРМ или суспензионным реактором, молярное отношение молей вольфрама к общим молям переходного металла, рассчитанным как металл, предпочтительно, выше во втором реакторе, чем в первом реакторе.

Если желательный дополнительный растворитель может быть добавлен в реакционную смесь во втором реакторе на стадии (v), предпочтения для такого дополнительного растворителя такие же, как указаны выше для первого реактора на стадии (ii). Наиболее предпочтительно, любым дополнительным растворителем является вода.

Преимущественно, второй реактор может работать при менее чем полной конверсии сорбита, предпочтительно, при конверсии сорбита в интервале от 50 мас.% или более до 90 мас.% или менее. Это преимущественно позволяет части сорбита оставаться в качестве растворителя для гомогенного катализатора при необязательном рециркулировании по меньшей мере части потока продукта второго реактора в первый реактор.

Стадия (vi) включает удаление потока продукта второго реактора из второго реактора и необязательную рециркуляцию по меньшей мере части потока продукта второго реактора в первый реактор. Как указано выше, поток продукта второго реактора может преимущественно применяться в качестве потока для добавления растворенного гомогенного катализатора в первый реактор.

Следовательно, предпочтительно, способ в соответствии с данным изобретением дополнительно включает рециркулирование по меньшей мере части гомогенного катализатора из второго реактора обратно в первый реактор.

Должным образом, поток продукта второго реактора может быть дегазирован для удаления водорода до рециркулирования. Кроме того, может быть желательно удалять по меньшей мере часть воды и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканолов (например, метанола, этанола, пропанола и/или бутанола) до рециркулирования.

Не ограничивающий пример способа в соответствии с данным изобретением показан на фигуре.

На фигуре поток водорода (102), поток, содержащий раствор гомогенного катализатора (108), поток, содержащий суспензию первого гетерогенного катализатора (106) и поток сырья, содержащий источник углевода (104), подают в проточный реактор с мешалкой (110). В этом примере, проточный реактор с мешалкой (ПРМ) действует как первый реактор; раствор гомогенного катализатора (108) должным образом содержит вольфрамовую кислоту, гидроксид натрия и/или вольфрамат натрия в глицерине и воде; и первый гетерогенный катализатор (106) должным образом содержит 5 мас.% рутения на активном угле, суспендированного в воде. Источник углевода (104) должным образом содержит раствор глюкозы в воде, алкиленгликоли и другие диолы и полиолы). Кроме того, гомогенный катализатор рециркулируют из второго реактора через поток (150). Этот поток (150) должным образом содержит гомогенный

катализатор, растворенный в других алкиленгликолях, других диолах и/или других полиолах.

В ПРМ (110) глюкоза взаимодействует с водородом при температуре около 220°C в присутствии гомогенного катализатора и гетерогенного катализатора. ПРМ (110) поддерживают под общим давлением около 6,5 мегапаскалей. Вода, алкиленгликоли и другие диолы и/или другие полиолы действуют в качестве растворителя. Реакционная смесь содержит среднюю концентрацию металлического вольфрама, соответствующую около 0,4 мас.% вольфрамовой кислоты, по отношению к общей массе реакционной смеси. Поток продукта первого реактора (112) удаляют из ПРМ (110). Этот типовой поток продукта первого реактора (112) должным образом содержит, среди прочих, водород, этиленгликоль, пропиленгликоль, эритрит, сорбит, воду, метанол, этанол, пропанол и бутанол. Затем этот поток продукта первого реактора (112) содержит количество металлического вольфрама, соответствующее около 0,4 мас.% вольфрамовой кислоты, по отношению к общей массе потока продукта первого реактора (112). В дополнение к потоку продукта первого реактора может содержать или не содержать частицы первого гетерогенного катализатора. Если такие частицы первого гетерогенного катализатора присутствуют, эти частицы могут быть отделены от потока продукта первого реактора фильтрацией и рециркулированы в ПРМ (110). Затем поток водорода (114) удаляют из потока продукта первого реактора (114) в дегазаторе (116). Из полученного потока (118), поток C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканолов (таких как метанол, этанол, пропанол и бутанол) (120) и часть воды удаляют в испаритель (122). Полученный поток (124) затем направляют в дистиллятор (126), где поток (124) разделяют на четыре бедных сорбитом фракции (128a, 128b, 128c и 128d, все содержат соединения, имеющие температуру кипения при 0,1 МПа ниже 250°C) и богатую сорбитом фракцию (130), содержащую соединения, имеющие температуру кипения при 0,1 МПа выше 250°C. Частицы вольфрама, такие как вольфрамовая кислота, вольфрамовая бронза, вольфрамат натрия или их производные остаются нерастворенными в богатой сорбитом фракции (130). В результате дистилляции других компонентов, концентрация металлического вольфрама возрастает, и такая богатая сорбитом фракция (130) должным образом содержит количество металлического вольфрама, соответствующее около 1,9 мас.% вольфрамовой кислоты, по отношению к общей массе богатой сорбитом фракции (130).

Богатую сорбитом фракцию (130) направляют в реактор идеального вытеснения (132), где она контактирует со свежим потоком водорода (134). В этом примере реактор идеального вытеснения (РИВ) действует как второй реактор. РИВ содержит неподвижный слой (136) второго гетерогенного катализатора, состоящего из 5 мас.% рутения на активированном угле (5 мас.% Ru/АУ). В РИВ (132), сорбит взаимодействует с водородом при температуре около 240°C в присутствии гомогенного катализатора и второго гетерогенного катализатора с получением потока продукта второго реактора (138). Этот поток продукта второго реактора (138) удаляют из РИВ (132). Сам сорбит и другие компоненты богатой сорбитом фракции действуют как растворитель. Поток продукта второго реактора должным образом содержит водород, пропан, метанол, тетрагидрофуран, этанол, пропанол, бутанол и воду в добавление к этиленгликолю и пропиленгликолю. Предпочтительно, РИВ не работает при полной конверсии, но при конверсии около 70 мас.% от полной конверсии сорбита, позволяя около 30 мас.% сорбита оставаться не превращенным. Должным образом, второй поток продукта (138) направляют в дегазатор (142) для удаления потока водорода (140). Из полученного потока (144), поток C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканолов (таких как метанол, этанол, пропанол и бутанол) (146) и часть воды удаляют в испарителе (148). Полученный поток (150) преимущественно рециркулируют в первый реактор (110).

Способ в соответствии с данным изобретением далее иллюстрирован следующим не ограничивающим примером.

#### Пример 1.

Способ, показанный на фигуре, демонстрируют с применением программы для компьютерного моделирования ASPEN PLUS, версия 8,8 (ASPEN является торговым знаком) в сочетании с базами данных APV88 PURE32, APV88 AQUEOUS, APV88 SOLIDS, APV88 INORGANIC, NISTV88 NIST-TRC, доступными в ASPEN PLUS 8,8, и в дополнительном сочетании с данными VLE для смесей этиленгликоля, пропиленгликоля и бутиленгликоля, получаемых из Dortmund Data Bank. Концентрацию соединений вольфрама принимают за концентрацию, соответствующую 0,4 мас.% вольфрамовой кислоты в ПРМ реакторе, действующем как первый реактор, и концентрации соединений вольфрама, соответствующую 1,9 мас.% вольфрамовой кислоты в реакторе идеального вытеснения, действующем как второй реактор. Имитированный гетерогенный катализатор принимают как 5 мас.% рутения на активированном угле, суспендированном в воде.

Состав потока водорода (102) и поток сырья, содержащий источник углевода (104), подаваемые в имитированный ПРМ реактор, перечислены в табл. 1А. Кроме того, перечислен состав рециркулированного потока (150), также подаваемого в имитированный ПРМ реактор. Составы полученного первого потока продукта (112), потока продукта после удаления H<sub>2</sub>, части H<sub>2</sub>O и C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> моноалканола (125), 1 бедной сорбитом фракции (128a), 2 бедной сорбитом фракции (128b), 3 бедной сорбитом фракции (128c), 4 бедной сорбитом фракции (128d), богатой сорбитом фракции (130) и потока продукта второго реактора (138) все перечислены в табл. 1В.

Из потока продукта второго реактора (138) должным образом удаляют водород и легкокипящие компоненты, такие как C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолы, и часть воды, оставляя рециркулируемый поток (150), который

рециркулируют в первый реактор. Состав рециркулируемого потока (150) уже представлена в табл. 1А. Все перечисленные количества в табл. 1А и 1В даны в килограммах в час (кг/ч). В таблицах применяют следующие аббревиатуры:

H <sub>2</sub>	: Водород
ПРОП	: C1-C6 алканы (в применяемой модели Aspen, пропан используют в качестве “стандартного соединения” для всех алканов, содержащих 1-6 атомов углерода)
МЕОН	: Метанол
ТГФ	: Тетрагидрофуран
ЭТОН	: Этанол
ПРОН-1	: 1-Пропанол
ПРОН-2	: 2-Пропанол (изопропиловый спирт)
ВUОН	: н-Бутанол
H <sub>2</sub> O	: Вода
GLYALD	: Гликолевый альдегид (гидроксиацетальдегид)
НОАСЕТ	: Гидроксиацетон (1-гидроксипропан-2-он)
ТГФ-	: Тетрагидрофурфуриловый спирт
АЛК	
ПГ	: 1,2-Пропандиол (пропиленгликоль)
БГ	: 1,2-Бутандиол
ЭГ	: 1,2-Этандиол (этиленгликоль)
1,3-БГ	: 1,3-Бутандиол
ГЛ	: Глицерин (пропан-1,2,3-триол)
ЭТ	: Мезо-эритрит (бутан-1,2,3,4-тетраол)
СБ	: сорбит (гексан-1,2,3,4,5,6-гексол)
ГЛЮ	: Декстроза (D-глюкоза)
ДИЭТИЛ	: Диэтиленгликоль (2,2'-оксиди(этан-1-ол))
ПГ-13	: 1,3-Пропандиол
БГ-14	: 1,4-Бутандиол

Таблица 1А. Состав потоков сырья (все в кг/ч)

Компонент	Поток сырья глюкозы (104)	Поток водорода (102)	Рециркулированный поток (150)
H <sub>2</sub>	0	3212	0
ПРОП	0	0	0
МЕОН	0	0	0
ТГФ	0	0	0
ЭТОН	0	0	0
ПРОН-1	0	0	0
ПРОН-2	0	0	0
ВUОН	0	0	14
H <sub>2</sub> O	39470	0	2681
ГЛЮАЛД	0	0	93
НОАСЕТ	0	0	0
ТГФ-АЛК	0	0	0
ПГ	0	0	13
БГ	0	0	0
ЭГ	0	0	402
1,3-БГ	0	0	2
ГЛ	0	0	358
ЭТ	0	0	10567
СБ	0	0	15022
ГЛЮ	92097	0	1

ДИЭТИЛ	0	0	64242
ПГ-13	0	0	292
БГ-14	0	0	177

Таблица 1В. Состав продукта и потоков фракций (все в кг/ч)

Компонент	Поток продукта первого реактора (112)	Поток продукта после удаления H <sub>2</sub> , части H <sub>2</sub> O и C1-C4 моноалканаола (125)	1 бедная сорбитом фракция (128a)	2 бедная сорбитом фракция (128b)	3 бедная сорбитом фракция (128c)	4 бедная сорбитом фракция (128d)	Богатая сорбитом фракция (130)	Поток продукта второго реактора (кг/час) (138)
H <sub>2</sub>	125	0	0	0	0	0	0	468
ПРОП	0	0	0	0	0	0	0	1878
МЕОН	1763	0	0	0	0	0	0	88
ТГФ	0	0	0	0	0	0	0	222
ЭТОН	1197	0	0	0	0	0	0	44
ПРОН-1	1042	0	0	0	0	0	0	92
ПРОН-2	104	0	0	0	0	0	0	23
ВУОН	28	0	0	0	0	0	0	237
H <sub>2</sub> O	279875	59	59	0	0	0	0	3647
ГЛЮАЛД	4349	3792	3790	2	0	0	0	95
НОАСЕТ	176	112	112	0	0	0	0	0
ТГФ-АЛК	0	0	0	0	0	0	0	0
ПГ	11038	11012	22	10963	28	0	0	13
БГ	1290	1289	0	0	1225	64	0	0
ЭГ	64228	64210	0	13	1244	62700	254	408
1,3-БГ	33	33	0	0	0	27	7	2
ГЛ	358	358	0	0	0	0	358	364
ЭТ	15466	15466	0	0	0	0	15466	10728
СБ	21893	21893	0	0	0	0	21893	15251
ГЛЮ	92	92	0	0	0	0	92	1
ДИЭТИЛ	59753	59753	0	0	0	0	59753	65221
ПГ-13	318	318	0	0	0	27	291	297
БГ-14	208	206	0	0	0	0	206	180

## Пример 2.

Проточный реактор с мешалкой (ПРМ), оборудованный механической мешалкой и имеющий объем около 6 мл, заполняют 500 миллиграммами (мг) смоченного гетерогенного катализатора (50 мас.% влаги). Смоченный гетерогенный катализатор содержит 250 мг (в расчете на сухую основу) гетерогенного катализатора, содержащего 5 мас.% рутения на активированном угле, где остаток составляет вода. Затем ПРМ полностью заполняют водой.

Готовят водный раствор сырья, содержащий около 10 мас.% глюкозы, около 0,15 мас.% вольфрамовой кислоты (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), около 19 мас.% глицерина и около 0,18 г/л NaOH, объединяя компоненты, как показано в табл. 2А.

Поток сырья водного раствора сырья из табл. 2А подают со скоростью потока 0,25 мл/мин в проточный реактор с мешалкой (ПРМ) в течение около 5 ч. Подаваемый поток водорода составляет 100 нормализованных миллилитров в минуту (нмл/мин).

ПРМ перемешивают со скоростью мешалки 1500 об/мин. Температуру реакции поддерживают около 220°C. Давление водорода поддерживают около 80 бар (соответствуют около 8 МПа). Среднее время пребывания жидкости в реакторе поэтому составляет около 24 мин. В среднем, отношение рутения к вольфраму, рассчитанное на основе металлов, составляет около 3,8, массовое отношение вольфрама (рассчитанное как металл) к глюкозе составляет около 0,03, и массовое отношение рутения (рассчитанное как металл) к глюкозе составляет около 0,04. ПРМ работает до достижения устойчивого состояния. Выходящий поток реакции при таком устойчивом состоянии анализируют, и результаты суммируют в табл. 2В. Было найдено, что конверсия глюкозы является постоянной при степени конверсии более 99 мас.% (конверсия рассчитана на основе глюкозы, подаваемой в реактор). Концентрации и массовые проценты этиленгликоля (ЭГ), пропиленгликоля (ПГ), бутиленгликоля (БГ) и сорбита (СБ) определяют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Селективность (в мас.%) рассчитывают в количествах этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля и сорбита, так как массовый процент в исходящем потоке реактора делят на массовый процент глюкозы, введенной в ПРМ.

Таблица 2А. Состав водного раствора сырья

Компонент	Масса в граммах (г)/микролитры (мкл)	Массовый процент в сырье (% масс.)
Глюкоза	20 г	10
Вода	141,7 г	71
5% масс. вольфрамовой кислоты (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ), растворенной в глицерине	6 г	3
Глицерин	32,3 г	16
50% масс. гидроксида натрия (NaOH), растворенного в воде	48 мкл	<1

Таблица 2В. Конверсия и состав выходящего потока реактора

	Селективность (в % масс.)	Массовый процент в выходящем потоке (% масс.)
Конверсия	>99	
Этиленгликоль	44	4,4% масс.
Пропиленгликоль	16	1,6% масс.
Бутиленгликоль	1,6	0,2% масс.
Сорбит	26	2,6% масс.

Затем выходящий поток ПРМ, перечисленный в табл. 2В, может быть дистиллирован в дистилляционном отсеке, содержащем одну или более дистилляционных колонок (фактически не выполняют) для получения

одной богатой этиленгликолем фракции; и

одной богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор.

Пример 3.

Для демонстрации превращения сорбита во втором реакторе готовят сырье, которое имитирует состав содержащего сорбит потока, выходящего из дистилляционного отсека, такого как показан как (126) на фигуре.

20,18 г эритрита, 35,23 г сорбита, 11,14 г глюкозы, 50,25 г этиленгликоля и 196,33 г глицерина смешивают при 120°C в течение 1 ч. После растворения эритрита, сорбита, глюкозы и глицерина в этиленгликоле и пока смесь все еще нагрета, 202,43 г вольфрамовой кислоты, содержащей раствор глицерина, добавляют к смеси. Содержащий вольфрамовую кислоту раствор глицерина содержит 5 мас.% вольфрамовой кислоты (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) и 95 мас.% глицерина по отношению к общей массе раствора глицерина (5 мас.% H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в растворе глицерина получают смешиванием 12,63 г H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с 237,80 г глицерина и кипячением с обратным холодильником при 180°C в течение 3 ч). Затем добавляют также 2134 мкл водного 50 мас.% раствора гидроксида натрия (NaOH) с получением состава сырья. Состав сырья представлен в табл. 3А.

Таблица 3А. Состав сырья

Компонент	Массовый процент в сырье (% масс.)
эритрит	4
сорбит	7
глюкоза	2
этиленгликоль	10
глицерин	75
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	2

Указанное выше сырье подают в мелкомасштабный реактор идеального вытеснения. Этот реактор идеального вытеснения содержит по существу вертикально расположенный трубчатый реактор из нержавеющей стали диаметром 0,98 см и длиной 45 см, давая общий внутренний объем 33,75 мл. Реактор помещают внутрь электрической печи, которую держат при рабочей температуре. Реактор имеет изотермическую зону длиной 17 см, давая эффективный объем реактора 12 мл. Фритту вставляют в реактор для хранения слоя катализатора в изотермической зоне. Приблизительно один сантиметр квартовой шерсти помещают на поверхности фритты. Затем изотермическую зону реактора заполняют 16 см гетерогенного



катализатора, содержащего 5 мас.% рутения на углеродных экструдатах (приблизительно 5 г). Остаток (верх) реактора заполняют инертным материалом.

Как только катализатор загружают в реактор, реактор помещают в печь и катализатор восстанавливают до реакции выдерживанием катализатора в потоке азота в течение 1 ч, затем нагреванием катализатора вплоть до 300°C в потоке водорода (нагреванием со скоростью температуры 5°C/мин) и выдерживанием катализатора при 300°C в таком потоке водорода в течение 4 ч. Затем катализатор выдерживают в потоке азота до начала реакции.

Поток подают в реактор при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) 0,75 ч<sup>-1</sup> и подвергают взаимодействию в изотермической зоне реактора при температуре 220°C, давлении реактора 50 бар (соответствующем 5 МПа) и молярном отношении водорода к полиолу 5:1. И сырье, и водород вводят через верхнюю часть реактора.

Концентрация вольфрамовой кислоты в потоке составляет около 2 мас.% по отношению к общей массе сырья.

После стабилизации рабочих параметров, эксперимент начинают (t=0). Образцы берут из выходящего потока реактора при t=0 ч, t=2 ч, t=4 ч, t=21 ч, t=23 ч, t=25 ч и t=28 ч.

Было обнаружено, что процесс остается нестабильным во время первых 4 ч и только потом становится стабильным. Конверсия и выход через 4 ч, т.е. в t=21 ч, t=23 ч, t=25 ч и t=28 ч суммированы в табл. 3В.

Образцы анализируют жидкостной хроматографией (ЖХ) и газовой хроматографией (ГХ) для определения конверсии компонентов, присутствующих в сырье, и образования потенциальных продуктов, как суммировано в табл. 3В.

Как показано в табл. 3В, конверсия основных компонентов в сырье следующее:

глицерин: около 34 мас.%;

глюкоза: около 100 мас.%;

сорбит: около 50 мас.%;

эритрит: около 45 мас.%.

Конверсия этиленгликоля была отрицательной, иллюстрируя, что во время процесса действительно образуется этиленгликоль.

Как показывают результаты, суммированные в табл. 3В, применение концентрированного гомогенного катализатора дает конверсию так называемых тяжелых полиолов глицерина, сорбита и эритрита.

Таблица 3В. Результаты

Образец, взятый во время отбора образцов (в часах):	Конверсия глицерина (% масс.)	Конверсия глюкозы (% масс.)	Конверсия сорбита (% масс.)	Конверсия эритрита (% масс.)	Конверсия этиленгликоля (% масс.) **	Выход 1,2-пропандиола (пропиленгликоля) (% масс.)	Выход 1,3-пропандиола (% масс.)	Выход С1-С4 моноалканолов* (% масс.)
21	34,4	100,0	51,3	45,5	-3,0	9,5	0,9	2,5
23	35,8	100,0	52,0	44,6	0,0	9,2	0,6	2,5
25	32,8	100,0	49,7	42,4	-5,0	9,3	1,0	2,8
28	33,0	100,0	50,2	45,2	-3,0	9,1	0,9	2,0

\* Объединенный выход метанола, этанола, 2-пропанола, 1-пропанола и н-бутанола.

\*\* Конверсия этиленгликоля является отрицательной, иллюстрируя, что во время процесса действительно образуется этиленгликоль.

Пример 4.

Для демонстрации превращения сорбита во втором реакторе получают сырье, которое имитирует состав содержащего сорбит потока, выходящего из дистилляционного отсека, такое как указано в примере 2.

127,02 г эритрита, 181,83 г сорбита, 0,90 г глюкозы, 2,88 г этиленгликоля, 184,76 г глицерина, 2,42 г 1,3-пропиленгликоля и 1,94 г 1,4-бутиленгликоля смешивают при 120°C в течение двух часов. Как только эритрит, сорбит, глюкоза, этиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль и глицерин смешивают в гомогенную смесь, и пока смесь все еще нагрета, 323,04 г вольфрамовой кислоты, содержащей раствор глицерина, добавляют к смеси. Содержащий вольфрамовую кислоту раствор глицерина содержит 5 мас.% вольфрамовой кислоты (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) и 95 мас.% глицерина, по отношению к общей массе раствора глицерина. (5 мас.% H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в растворе глицерина получают смешиванием 35,25 г H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с 666,47 граммами глицерина и кипячением с обратным холодильником при 180°C в течение 3 ч). Затем добавляют также 3414,4 мкл водного 50 мас.% раствора гидроксида натрия (NaOH) с получением состава сырья. Состав сырья представлена в табл. 4А.

Таблица 4А. Состав сырья

Компонент	Массовый процент в сырье (% масс.)
Этиленгликоль	0,35
Глицерин	59,61
Эритрит	15,40
Сорбит	22,05
Глюкоза	0,11
1,3-пропиленгликоль	0,29
1,4-бутиленгликоль	0,24
Вольфрамовая кислота (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )	1,96

Указанное выше сырье подают в мелкомасштабный реактор идеального вытеснения. Этот реактор идеального вытеснения содержит по существу вертикально расположенный трубчатый реактор из нержавеющей стали диаметром 0,98 см и длиной 45 см, давая общий внутренний объем 33,75 мл. Реактор помещают внутрь электрической печи, которую держат при рабочей температуре. Реактор имеет изотермическую зону длиной 17 см, давая эффективный объем реактора 12 мл. Фритту вставляют в реактор для хранения слоя катализатора в изотермической зоне. Приблизительно один сантиметр квартовой шерсти помещают на поверхности фритты. Затем изотермическую зону реактора заполняют 8 см гетерогенного катализатора, содержащего 10 мас.% рутения на углеродных экструдатах (приблизительно 3,5 г). Остаток (верх) реактора заполняют инертным материалом.

Как только катализатор загружают в реактор, реактор помещают в печь и катализатор восстанавливают до реакции выдерживанием катализатора в потоке азота в течение одного часа, затем нагреванием катализатора вплоть до 300°C в потоке водорода (нагреванием со скоростью температуры 5°C/мин) и выдерживанием катализатора при 300°C в таком потоке водорода в течение 4 ч. Затем катализатор выдерживают в потоке азота до начала реакции.

Поток подают в реактор при часовой объемной скорости жидкости (ЧОСЖ) 0,5 ч<sup>-1</sup> и подвергают взаимодействию в изотермической зоне реактора при температуре 240°C, давлении реактора 50 бар (соответствующем 5 МПа.) и молярном отношении водорода к полиолу 5,7:1. И сырье, и водород вводят через верхнюю часть реактора.

Концентрация вольфрамовой кислоты в потоке составляет около 2 мас.% по отношению к общей массе сырья.

После стабилизации рабочих параметров эксперимент начинают (t=0). Образцы берут из выходящего потока реактора при t=0 ч, t=2 ч, t=3 ч, t=20 ч, t=21 ч, t=23 ч, t=26 ч, t=43 ч, t=45 ч, t=47 ч, t=49 ч, t=51 ч, t=68 ч, t=70 ч, t=72 ч, t=75 ч, t=91 ч, t=93 ч, t=95 ч, t=97 ч и t=98 ч.

Было обнаружено, что в или t=43 ч процесс становится стабильным. Превращение и выход в t=43 часа показаны в табл. 4В ниже.

Образцы анализируют жидкостной хроматографией (ЖХ) и газовой хроматографией (ГХ) для определения превращения компонентов, присутствующих в сырье, и образования потенциальных продуктов, как суммировано в табл. 4В.

Как показано в табл. 4В, превращение основных компонентов в сырье следующее:

глицерин: около 62-75 мас.%;

глюкоза: около 100 мас.%;

сорбит: около 75-87 мас.%;

эритрит: около 68-81 мас.%.  
Превращение этиленгликоля было отрицательным, иллюстрируя, что во время процесса действительно образуется этиленгликоль.

Превращение этиленгликоля было отрицательным, иллюстрируя, что во время процесса действительно образуется этиленгликоль.

Таблица 4В. Результаты (выходы, обозначенные как выход, являются средними % компонента в смеси продукта)

Образец, взятый во время отбора образцов (в часах):	Превращение глицерина (% масс.)	Превращение глюкозы (% масс.)	Превращение сорбита (% масс.)	Превращение эритрита (% масс.)	Превращение этиленгликоля (% масс.) **	Выход 1,2-пропандиола (пропиленгликоля) (% масс.)	Выход 1,3-пропандиола (% масс.)	Выход С1-С4 моноалканолов* (% масс.)
43	75,7	100,0	87,2	81,9	7	12,3	0,7	4,8
45	74,9	100,0	86,4	81,1	6	12,2	0,7	4,7
47	73,2	100,0	85,0	79,5	6	12,0	0,6	4,4
49	72,3	100,0	84,3	78,5	6	12,3	0,0	4,5
51	71,3	100,0	83,4	77,4	6	11,5	0,6	4,4
68	67,6	100,0	80,3	73,5	6	10,6	0,6	4,3
70	67,4	100,0	80,3	73,5	6	10,8	0,6	4,1
72	65,9	100,0	79,1	72,7	6	10,7	0,6	3,6
75	65,8	100,0	78,7	71,8	6	10,2	0,8	3,7
91	63,8	100,0	76,4	69,5	5	9,7	0,7	3,4
93	63,9	100,0	76,6	69,6	6	9,9	0,7	3,7
95	63,4	100,0	76,1	69,3	6	9,9	0,7	3,2
97	63,9	100,0	76,6	69,6	5	9,8	0,7	3,9
98	62,7	100,0	75,6	68,4	5	9,6	0,7	3,6

\* Объединенный выход метанола, этанола, 2-пропанола, 1-пропанола и н-бутанола.

\*\* Превращения этиленгликоля является отрицательным, иллюстрируя, что во время процесса действительно образуется этиленгликоль.

Пример 5.

Проточный реактор с мешалкой (ПРМ), оборудованный механической мешалкой и имеющий объем около 6 мл, заполняют 500 миллиграммами (мг) смоченного гетерогенного катализатора (50 мас.% влаги). Смоченный гетерогенный катализатор содержит 250 мг гетерогенного катализатора, содержащего 5 мас.% рутения на активированном угле, где остаток составляет вода. Затем ПРМ полностью заполняют водой. Затем ПРМ полностью заполняют водой.

Готовят водный раствор сырья, содержащий глюкозу, глицерин, воду, NaOH и выходящий поток из реактора идеального вытеснения из примера 4, содержащий 1,62 мас.% вольфрама (рассчитанного как металлический W) объединением компонентов как показано в табл. 5А.

Поток сырья водного раствора сырья из табл. 5А подают со скоростью потока 0,25 мл/мин в проточный реактор с мешалкой (ПРМ) в течение около 5 ч.

Подаваемый поток водорода составляет 100 нормализованных миллилитров в минуту (нмл/мин).

ПРМ перемешивают со скоростью мешалки 1500 об/мин. Температуру реакции поддерживают около 220°C. Давление водорода поддерживают около 80 бар (соответствуют около 8 МПа). Среднее время пребывания жидкости в реакторе поэтому составляет около 24 мин. В среднем, отношение рутения к вольфраму, рассчитанное на основе металлов, составляет около 1,9, массовое отношение вольфрама (рассчитанное как металл) к глюкозе составляет около 0,011, и массовое отношение рутения (рассчитанное как металл) к глюкозе составляет около 0,020. ПРМ работает до достижения устойчивого состояния. Выходящий поток реакции при таком устойчивом состоянии анализируют. Было найдено, что превращение глюкозы является постоянным при степени превращения более 99 мас.% (превращение рассчитано на основе глюкозы, подаваемой в реактор). Концентрации и массовые проценты этиленгликоля (ЭГ), пропиленгликоля (ПГ), бутиленгликоля (БГ) и сорбита (СБ) определяют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Селективность (мас.%) рассчитывают в количествах этиленгликоля, пропиленгликоля, бутиленгликоля и сорбита, так как массовый процент в выходящем потоке реактора делят на массовый процент глюкозы, введенной в ПРМ.

Таблица 5А. Состав водного раствора сырья

Компонент	Масса в граммах (г)
Глюкоза	20
Вода	138,8
Выходящий поток из примера 4, содержащий 1,62% масс. W в смеси полиола	13,75
Глицерин	28,89
50% масс. гидроксида натрия (NaOH), растворенного в воде	5 капель

Таблица 5В. Результаты

	Селективность (в % масс.)	Массовый процент в выходящем потоке (% масс.)
Конверсия	>99%	
Этиленгликоль	50	4,9
Пропиленгликоль	17	1,7
Бутиленгликоль	1,1	0,10
Сорбит	11	1,1

Примеры 4 и 5 иллюстрируют, что гомогенный катализатор, содержащий вольфрам, преимущественно может быть рециркулирован из второго реактора в первый реактор.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения этиленгликоля, включающий стадии:

(i) подачи в первый реактор источника углевода, растворителя, водорода, первого гетерогенного катализатора, где первый гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов, и гомогенного катализатора, 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;

(ii) взаимодействия в первом реакторе при температуре в интервале от 170 до 270°C по меньшей мере части источника углевода в присутствии водорода, растворителя, первого гетерогенного катализатора и гомогенного катализатора;

(iii) удаления из первого реактора потока продукта первого реактора и отделения из такого потока продукта первого реактора по меньшей мере

одной фракции, богатой этиленгликолем; и

одной фракции, богатой сорбитом, содержащей концентрированный гомогенный катализатор;

(iv) подачи во второй реактор водорода и по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор;

(v) взаимодействия во втором реакторе при температуре от 200 до 300°C по меньшей мере части богатой сорбитом фракции, содержащей концентрированный гомогенный катализатор, с водородом в присутствии второго гетерогенного катализатора, где второй гетерогенный катализатор содержит один или более переходных металлов из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов;

(vi) удаления потока продукта второго реактора из второго реактора.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий рециркулирование по меньшей мере части потока продукта второго реактора в первый реактор.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий рециркулирование по меньшей мере части гомогенного катализатора из второго реактора обратно в первый реактор.

4. Способ по любому из пп.1-3, где первым реактором является проточный реактор с мешалкой.

5. Способ по любому из пп.1-4, где вторым реактором является реактор идеального вытеснения.

6. Способ по любому из пп.1-5, где на стадии (i) источник углевода подают в первый реактор в потоке сырья, содержащем источник углевода и воду, где такой поток сырья содержит от 2,0 до 50,0 мас.% источника углевода, по отношению к общей массе источника углевода и воды.

7. Способ по любому из пп.1-6, где первый гетерогенный катализатор содержит рутений и/или ни-

кель на подложке из активированного угля и/или где второй гетерогенный катализатор содержит рутений и/или никель на подложке из активированного угля.

8. Способ по любому из пп.1-7, где по меньшей мере часть первого гетерогенного катализатора и/или по меньшей мере часть второго гетерогенного катализатора содержит вольфрам в дополнение к одному или более переходным металлам из групп 8, 9 и 10 Периодической системы элементов.

9. Способ по любому из пп.1-8, где концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси во втором реакторе на стадии (v) выше, чем концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси в первом реакторе на стадии (ii).

10. Способ по любому из пп.1-9, где концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси в первом реакторе на стадии (ii) варьируется от 0,01 до 0,5 мас.% вольфрама, рассчитанных как металлический вольфрам, по отношению к общей массе реакционной смеси.

11. Способ по любому из пп.1-10, где одна богатая сорбитом фракция, содержащая концентрированный гомогенный катализатор на стадии (iii), содержит концентрацию гомогенного катализатора от 0,5 до 10,0 мас.%, рассчитанных как металлический вольфрам, по отношению к общей массе богатой сорбитом фракции.

12. Способ по любому из пп.1-11, где концентрация гомогенного катализатора в реакционной смеси во втором реакторе на стадии (v) варьируется от 0,5 до 5 мас.% вольфрама, рассчитанных как металлический вольфрам, по отношению к общей массе реакционной смеси.

13. Способ по любому из пп.1-12, где температура T2 во время реакции во втором реакторе на стадии (v) равна или превышает температуру T1 во время реакции в первом реакторе на стадии (ii).

14. Способ по любому из пп.1-13, где стадия (iv) дополнительно включает подачу во второй реактор дополнительного растворителя.

