



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95628 (13) C2

(51) МПК

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

C01B 3/20 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ ОКСИГЕНОВАНОЇ СПОЛУКИ ТА ПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ, РЕАКТОРНА СИСТЕМА ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ОКСИГЕНОВАНИХ СПОЛУК (ВАРІАНТИ)

1

(21) а200812327

(22) 07.05.2007

(24) 25.08.2011

(86) PCT/US2007/011062, 07.05.2007

(31) 60/798,484

(32) 08.05.2006

(33) US

(46) 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011 р.

(72) КОРТРАЙТ РЕНДІ Д., US

(73) ВАЙРЕНТ ЕНЕРДЖІ СІСТЕМЗ, ІНК., US

(56) US 2005/0244312, A1, 03.11.2005

US 2003/0099593, A1, 29.05.2003

(57) 1. Спосіб одержання оксигенованої сполуки, який включає такі стадії:

а) контактування першого каталітичного матеріалу, який містить один або декілька металів Групи VIII, з першою частиною водного сировинного розчину, що містить воду та щонайменше один водорозчинний оксигенований вуглеводень, який має два або більше атомів карбону при:

i) температурі приблизно 80-400 °C,

ii) масовій годинній об'ємній швидкості щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованого вуглеводню на 1 г першого каталітичного матеріалу і

iii) тиску, при якому щонайменше частина води та оксигенованих вуглеводнів є конденсованими рідинами,

з одержанням оксигенованих вуглеводнів та воднофазового риформінгового потоку (APR), що містить водень та щонайменше одну сполуку, вибрану з діоксиду карбону та монооксиду карбону, і

б) введення APR-потoku у реакцію з другою частиною сировинного розчину над другим каталітичним матеріалом, відмінним від першого каталітичного матеріалу і вибраним з групи: залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт, нікель, їх сплави і суміші, при:

i) температурі приблизно 100-300 °C і

ii) тиску від приблизно 200 фунт/кв. дюйм (14 ат) до приблизно 1200 фунт/кв. дюйм (84 ат),

з одержанням продукту реакції, який містить одну або декілька оксигенованих сполук, вибраних з групи: поліол, кетон, альдегід, карбонова кислота і спирт.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що друга частина сировинного розчину додатково містить

2

оксигеновані вуглеводні, утворені контактуванням сировинного розчину з першим каталітичним матеріалом.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що друга частина сировинного розчину контактує з APR-потокom і другим каталітичним матеріалом при тиску вище 365 фунт/кв. дюйм (26 ат).

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що молярне відношення першого каталітичного матеріалу до другого каталітичного матеріалу становить від 5:1 до 1:5.

5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перший каталітичний матеріал додатково містить щонайменше один перехідний метал, вибраний з групи: платина, нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій, їх сплави і суміші.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що другий каталітичний матеріал вибирають з групи: залізо, нікель, рутеній і кобальт.

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що молярне відношення першого каталітичного матеріалу до другого каталітичного матеріалу становить від 5:1 до 1:5.

8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перший каталітичний матеріал і другий каталітичний матеріал об'єднують у каталітичну суміш.

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що перший каталітичний матеріал містить щонайменше один перехідний метал, вибраний з групи: платина, нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій, їх сплави і суміші, а другим каталітичним металом є залізо або реній.

10. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що молярне відношення першого каталітичного матеріалу до другого каталітичного матеріалу становить від 5:1 до 1:5.

11. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що перша частина сировинного розчину і друга частина сировинного розчину контактують з першим каталітичним матеріалом і другим каталітичним матеріалом у реакторному резервуарі при температурі 200-270 °C.

12. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що каталітична суміш з'єднана з підкладкою з активо-

(13) C2

(11) 95628

(19) UA

ваного вугілля та містить 5 % мас. першого і другого каталітичних матеріалів.

13. Спосіб за п. 12, який **відрізняється** тим, що першим каталітичним матеріалом є платина, а другим каталітичним матеріалом є залізо.

14. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перший каталітичний матеріал з'єднаний з підкладкою.

15. Спосіб п. 14, який **відрізняється** тим, що підкладкою є активоване вугілля.

16. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що друга частина сировинного розчину контактує з другим каталітичним матеріалом з масовою годиною об'ємною швидкістю щонайменше від приблизно 1,0 до 5 г оксигенованого вуглеводню на 1 г другого каталітичного матеріалу.

17. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що друга частина сировинного розчину контактує з другим каталітичним матеріалом при температурі 120-300 °С, а перша частина сировинного розчину контактує з першим каталітичним матеріалом при температурі 200-270 °С.

18. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію додавання зовнішнього водню до другої частини сировинного розчину, де друга частина сировинного розчину реагує з APR-потокм і зовнішнім воднем при молярному відношенні водню в APR-потокі до зовнішнього водню щонайменше 3:1.

19. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що сировинний розчин містить щонайменше 20 % мас. гліцерину.

20. Спосіб за п. 19, який **відрізняється** тим, що перший каталітичний матеріал і другий каталітичний матеріал об'єднані у каталітичну суміш, і сировинний розчин контактує з цією каталітичною сумішшю при тиску від 200 фунт/кв. дюйм (14 ат) до приблизно 1200 фунт/кв. дюйм (84 ат) з масовою годиною об'ємною швидкістю 1,0-5,0 г гліцерину на 1 г каталітичної суміші, а продукт реакції містить пропіленгліколь.

21. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що продукт реакції має карбоновий вихід пропіленгліколю 40 % або більше.

22. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що продукт реакції містить діоксид карбону, пропіленгліколь і один або декілька з таких продуктів: другий діол, карбонова кислота, альдегід, кетон і спирт.

23. Спосіб одержання пропіленгліколю, який включає операцію введення гетерогенного каталізатора, що містить платину і залізо, у контакт з водним сировинним розчином, що містить воду і гліцерин, при:

- a) температурі 100-300 °С,
- b) масовій годинній об'ємній швидкості щонайменше 1,0 г гліцерину на 1 г гетерогенного каталізатора і
- c) тиску, який забезпечує перебування води і гліцерину у конденсованому рідкому стані, з одержанням продукту реакції, що містить пропіленгліколь.

24. Спосіб за п. 23, який **відрізняється** тим, що

a) гетерогенний каталізатор по суті містить 5 % мас. заліза і платини у молярному відношенні 1:1 на підкладці з активованого вугілля,

b) сировина містить щонайменше 20 % мас. гліцерину,

c) сировина контактує з гетерогенним каталізатором при масовій годинній об'ємній швидкості 1,0-5,0 г гліцерину на 1 г гетерогенного каталізатора і тиску 250-600 фунт/кв. дюйм (17,5-42 ат), або

d) продукт реакції має карбоновий вихід пропіленгліколю 40 % або більше.

25. Спосіб за п. 23 або 24, який **відрізняється** тим, що водний сировинний розчин контактує з гетерогенним каталізатором без додавання водню ззовні водної сировини.

26. Реакторна система для одержання оксигенованих сполук з водного сировинного розчину, що містить водорозчинний поліол, що містить:

a) перший реакційний шар, який має першу температуру реакції та перший тиск і який містить перший каталізатор, що містить щонайменше один метал Групи VIII, і має конфігурацію, яка забезпечує контактування з першою частиною сировинного розчину у конденсованій фазі, і

b) другий реакційний шар, який має другу температуру реакції та другий тиск і який містить каталітичний матеріал, вибраний з групи: залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт, нікель, їх сплави і їх суміші, і має конфігурацію, яка забезпечує прийом другої частини сировинного розчину, яка **відрізняється** тим, що

(i) розташування і конфігурація другого реакційного шару забезпечують прийом водню, утвореного у першому реакційному шарі, і

(ii) ця реакторна система забезпечує одержання продукту реакції, який містить щонайменше одну оксигеновану сполуку, вибрану з групи: поліол, кетон, альдегід, карбонова кислота і спирт, без введення водню у реакційний потік.

27. Реакторна система за п. 26, яка **відрізняється** тим, що перший каталітичний матеріал містить платину.

28. Реакторна система за п. 26 або 27, яка **відрізняється** тим, що другий каталітичний матеріал містить залізо.

29. Реакторна система за будь-яким з пп. 26-28, яка **відрізняється** тим, що перший реакційний шар і другий реакційний шар розташовані в одному реакторному резервуарі з конфігурацією, яка вибрана з групи:

a) перший реакційний шар розташований вище другого реакційного шару,

b) другий реакційний шар розташований вище першого реакційного шару і

c) перший реакційний шар і другий реакційний шар об'єднані, утворюючи біфункціональний реакційний шар.

30. Реакторна система для одержання оксигенованих сполук з водного сировинного розчину, що містить водорозчинний поліол, що містить:

a) перший реакційний шар, який має першу температуру реакції та перший тиск і який містить перший каталізатор, що містить щонайменше один метал Групи VIII, і має конфігурацію, яка забезпе-

чує контактування з першою частиною сировинного розчину у конденсованій фазі, і
b) другий реакційний шар, який має другу температуру реакції та другий тиск і який містить каталітичний матеріал, вибраний з групи: залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт, нікель, їх сплави і їх суміші, і має конфігурацію, яка забезпечує прийом другої частини сировинного розчину, яка **відрізняється** тим, що

(i) розташування і конфігурація другого реакційного шару забезпечують прийом водню, утвореного у першому реакційному шарі, і
(ii) ця реакторна система забезпечує одержання продукту реакції, який містить щонайменше одну оксигеновану сполуку, вибрану з групи: поліол, кетон, альдегід, карбонова кислота і спирт, без введення водню у реакційний потік, де перший реакційний шар і другий реакційний шар об'єднані, утворюючи біфункціональний реакційний шар.

Цей винахід був зроблений за підтримки уряду США згідно з грантом DOC NIST Grant No. 70NANB3H3014 і грантом DOE No. DE- FG36-05GO15046. США мають певні права на цей винахід.

Винахід стосується способів, каталізаторів і реакторних систем для отримання одного або більше оксигенованих гідрокарбонів продуктів з водного потоку сировини, який містить водорозчинний оксигенований гідрокарбон. Бажано, щоб продукти реакції включали діоли і інші поліоли, кетони, альдегіди, карбонові кислоти і/або спирти, отримані гідрогенуванням водорозчинних поліолів (наприклад, гліцеролу) з сировини, отриманої з біомаси з використанням водню, виробленого у реакторній системі з частини потоку сировинної біомаси.

Біомаса (матеріал, отриманий з живих або нещодавно живих біологічних матеріалів) стає одним з найважливіших відновлюваних джерел енергії. Можна сподіватись, що здатність перетворювати біомасу у палива, хімікати, енергію і різні матеріали підсилить сільську економіку, знизить залежність від нафтогазових ресурсів і забруднення повітря і води. Отримання енергії і хімікатів з відновлюваних джерел, наприклад, біомаси також знизить викиди діоксиду карбону, газу, що, головним чином, сприяє виникненню парникового ефекту і глобальному потеплінню.

Головною проблемою, яка заважає розвитку і втіленню використання біомаси у промисловому секторі, є потреба у ефективних і екологічно безпечних технологіях перетворення біомаси у корисні продукти. Існуючі технології перетворення біомаси, на жаль, пов'язані з додатковими витратами, що заважає конкуренції продуктами, що отримуються з використанням традиційних ресурсів, наприклад, викопними паливами. Такі витрати часто включають капітальні вкладення в обладнання і системи переробки, здатні працювати при дуже високих температурах і високих тисках, а також експлуатаційні витрати на нагрівання палив і продуктів реакції, наприклад, ферментаційних організмів, ензимних матеріалів, каталізаторів і інших реакційних хімікатів.

Одною з перспективних альтернативних паливних технологій є виготовлення біо-дизелю естерифікацією рослинних олій або тваринних жирів. У США вироблення біодизелю досягає 30 - 40 млн. галонів (115 - 145 млн. л) щорічно, але проекту-

ється досягнення щорічного вироблення 400 млн. гал. (1450 млн. л) до 2012 р. У Європі у 2003 р. було вироблено більше 1,4 т біодизелю і подібні ініціативи знаходять підтримку у Бразилії і Азії.

Побічним продуктом біодизельного процесу є сирий гліцерол, який має не дуже високу цінність без додаткового очищення. Проблемою є невідомість того, що робити з накопиченням сирого гліцеролу. Одним з рішень є очищення сирого гліцеролу, однак, очищення сирого гліцеролу, який містить каталізатор, органічні забруднення, і залишковий метанол, є важким і часто занадто дорогим для невеликих виробників біодизелю. Справа ускладнюється тим, що попит на чистий гліцерол залишається статичним, а ціни значно впали з збільшенням постачання, особливо в Європі.

Розробка ефективних способів перетворення сирого гліцеролу в інші продукти, наприклад, діоли і інші поліоли, кетони, альдегіди, карбонові кислоти і спирти, може надати додаткові можливості у поліпшенні вартісної ефективності і екологічної безпечності біодизельного виробництва. Наприклад, у США сьогодні виробляють більше 1 млрд. фунтів (459 млн. кг) пропіленгліколю, який використовують у виготовленні багатьох промислових і споживацьких продуктів, включаючи авіаційні і транспортні рідини проти обледеніння, антифризи, охолоджувачі, теплопереносні рідини, розчинники, смакові добавки і духи, косметичні добавки, медикаменти, гідравлічні рідини, хімічні інтермедіати і термореактивні пластики. Пропіленгліколь сьогодні отримують частковим окисленням отриманого з викопних палив пропілену з отриманням пропіленоксиду, який реакцією з водою перетворюють у пропіленгліколь.

Нещодавно були створені способи введення чистого водню у реакцію з вищими поліолами, отриманими з біомаси (гліцеролом, ксилітолом і сорбітолом) і цукрами (кислотою і глюкозою) через гідрогенування і гідрогеноліз каталітичних матеріалів для отримання пропіленгліколю. Якщо біомасу отримують з відновлюваних джерел, чистий водень звичайно отримують у процесі парового реформінгу невідновлюваного природного газу. Внаслідок його походження чистий водень необхідно транспортувати і вводити у робочий потік під підвищеним тиском з зовнішнього джерела, а це знижує ефективність процесу і збільшує загальну вартість кінцевого продукту.

Наприклад, у патентах США 6 841 085, 6 677 385 і 6 479 713 описано способи гід-рогенолізу зв'язків карбон-оксиген і карбон-карбон з використанням ренієвмісного (Re) мультиметалевого каталізатора у присутності зовнішнього водню для отримання таких продуктів, як, наприклад, пропіленгліколю. Такі каталізатори можуть також включати Ni, Pd, Ru, Co, Ag, Au, Rh, Pt, Ir, Os і Cu. Перетворення відбувається при температурах від 140°C до 250°C, бажано, від 170°C до 220°C, а тиск водню має становити від 600 до 1600 фунт/кв. дюйм (42 -112 ат).

У Dasari et al. також описано гід-рогеноліз гліцеролу до пропіленгліколю у присутності водню з зовнішнього джерела, при температурах від 150°C до 260°C і тиску водню 200 фунт/кв. дюйм (14 ат) з нікелевими, паладієвими, платиновими, мідними і мідь-хромітовими каталізаторами. Автори відзначають збільшення виходу пропіленгліколю, зниження концентрацій води і зниження селективності пропіленгліколю при температурах вище 200°C і при тиску водню 200 фунт/кв. дюйм (14 ат). Автори також відзначають не дуже високу ефективність нікелю, рутенію і паладію для гід-рогенування гліцеролу (Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol Applied Catalysis, A: General. 281(1-2), p, 225 (2005).

У заявці на патент США No. 11/088,603 (Публікація No. US2005/0244312 A1) описано процес перетворення гліцерину в нижчі спирти з точками кипіння нижче 200°C з високим виходом. Процес включає перетворення природного гліцерину у пропіленгліколь через ацетольний інтермедіат при температурах 150 - 250°C, при тиску 1 - 25 бар (14,5 -363 фунт/кв. дюйм), бажано, 5-8 бар (72,5 - 116 фунт/кв. дюйм) з паладієвим, нікелевим, родієвим, цинковим, мідним або хромовим каталізатором. Реакція проходить у присутності або відсутності водню, який забезпечується зовнішнім джерелом. Гліцерин реагує у розчині, що містить 50% або менше води, бажано 5 -15% води (за масою).

Задачею винаходу є створення способів отримання оксигенованих гідрокарбонів, наприклад, поліолів, діолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і спиртів з водного сировинного розчину з використанням водню, виробленого з частини сировинного розчину. Спосіб включає реакцію частини сировинного розчину над першим каталізатором в умовах водно-фазного реформінгу для отримання водню і введення водню у реакцію з щонайменше другою частиною сировинного розчину над другим каталізатором в умовах, придатних для отримання бажаних продуктів (наприклад, гід-рогенуванням). В одному з втілень спосіб включає операції (а) введення першого каталітичного матеріалу у контакт з водним сировинним розчином, що містить воду і щонайменше один водорозчинний оксигенований гідрокарбон, який має два або більше атомів карбону, для отримання водню, і (б) введення водню у реакцію з рештою оксигенованих гідрокарбонів над другим каталітичним матеріалом, здатним сприяти гід-

рогенуванню оксигенованих гідрокарбонів до бажаних продуктів реакції.

Бажано, щоб водний сировинний розчин включав воду і оксигенований гідрокарбон, який має щонайменше два атоми карбону, наприклад, будь-який з групи, яку складають поліолі, цукри, цукрові спирти, спирти, крохмалі, лігнін, целюлозні речовини і водорозчинні сахариди. Бажано, щоб сировинний розчин включав гліцерол.

Бажаним першим каталітичним матеріалом є гетерогенний каталізатор, який містить один або більше матеріалів, здатних виробляти водень в умовах водно-фазного реформінгу, наприклад, метали Групи VIIIB як такі або у комбінації з металами Групи VIIIB, Групи VIB, Групи VB, Групи IVB, Групи HB, Групи IB, Групи IVA або Групи VA. Бажаним другим каталітичним матеріалом є гетерогенний каталізатор, який містить один або більше матеріалів, здатних каталізувати реакцію між отриманим воднем і сировинним розчином для отримання діолів або інших поліолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і/або спиртів. Бажані приклади другого каталітичного матеріалу включають мідь, метали Групи VIII, їх суміші і сплави і різні біфункціональні каталізатори. Другий каталітичний матеріал може включати ці метали окремо або у комбінації з одним або більше металами Групи VIIIB, Групи VIIIB, Групи VIB, Групи VB, Групи IVB, Групи HB, Групи IB, Групи IVA або Групи VA. Бажано, щоб другий каталітичний матеріал включав залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт або нікель.

В одному з втілень поліолі, діолі, кетони, альдегіди, карбонові кислоти і/або спирти отримують, виробляючи водень з частини водного сировинного розчину, введенного у контакт з першим каталітичним матеріалом при температурі приблизно 80-400°C, з кількістю продукту на одиницю маси каталізатора за годину (WHSV) щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованого гідрокарбону на г першого каталітичного матеріалу за годину під тиском, при якому вода і оксигеновані гідрокарбони є конденсатами, і потім вводять цей водень у реакцію з другою частиною сировинного розчину над другим каталітичним матеріалом в умовах температури, тиску і WHSV, які ефективно забезпечують отримання одного або більше оксигенованих гідрокарбонів, наприклад, діолів і інших поліолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і/або спиртів. Друга частина сировинного розчину звичайно включає як первісні оксигеновані гідрокарбони, так і оксигеновані гідрокарбони, утворені в операції вироблення водню, і може бути введена у контакт з другим каталітичним матеріалом при температурі приблизно 100 - 300°C, при тиску від приблизно 200 до приблизно 1200 фунт/кв. дюйм (14 - 84 ат) і з WHSV щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованого гідрокарбону на г каталітичного матеріалу за год. Отримана композиція може взагалі включати (але без обмеження), багатofазну композицію речовини у твердій фазі з каталітичною композицією, яка містить перший каталітичний матеріал і другий каталітичний матеріал, бажано, платину і залізо, і з рідиною фазою, що містить воду, гліцерол, карбонові кислоти, пропіленгліколь і діоксид карбону.

Іншим втіленням є реакторні системи, що виробляють оксигеновані сполуки, на-приклад, діюли або інші поліюли, кетони, альдегіди, карбонові кислоти і/або спирти, з поліюлу. Така реакторна система включає щонайменше перший реакційний шар, пристосований приймати водний сировинний розчин для виготовлення гідрогену, і другий реакційний шар, пристосований виробляти оксигеновані сполуки гідрогену і частини сировинного розчину. Перший реакційний шар має конфігурацію, яка забезпечує контакт водного сировинного розчину у конденсованій фазі з першим каталітичним матеріалом (описаним вище) для отримання гідрогену у реакційному потоці. Другий реакційний шар має конфігурацію, яка забезпечує приймання цього реакційного потоку для введення у контакт з другим каталітичним матеріалом (описаним вище) і утворення бажаних оксигенованих сполук. В одному з бажаних втілень перший каталітичний матеріал включає метал Групи VII, а другим каталітичним матеріалом є залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт, нікель або їх сплави або суміші. Другий реакційний шар може бути розташований у тому ж реакторному резервуарі разом з першим реакційним шаром або у другому реакторному резервуарі, з'єднаному з першим реакторним резервуаром, який містить перший реакційний шар. Бажано, щоб реакторний резервуар мав вихідний отвір для виведення потоку продукту з реакторного резервуару.

У кресленнях:

фіг. 1 - графіки залежності термодинамічних показників (AG°/RT) від температури для отримання CO і H_2 з паро-фазного реформінгу CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 і C_6H_{14} , $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$ і $C_6H_8(OH)_6$; і зсуву вода-газ. Пунктиром показано значення $\ln(P)$ для тиску парів (ат) у залежності від температури $CH_3(OH)$, $C_2H_4(OH)_2$, $C_3H_5(OH)_3$, і $C_6H_8(OH)_6$.

фіг. 2 - схема проходження реакції отримання H_2 і пропіленгліколю з гліцеролу.

фіг. 3 - схема проходження реакції отримання H_2 і пропілового спирту з гліцеролу,

фіг. 4 - схема проходження реакції отримання H_2 і гексанолу з сорбітолу,

фіг. 5 - схема процесу перетворення поліюлу у діол або спирт з використанням отриманого in-situ гідрогену,

фіг. 6 - схема процесу отримання продуктів реакції з поліюлу з використанням реактора, який має першу реакційну камеру для приготування гідрогену і другу, гідрогену-вальну камеру,

фіг. 7 - схема процесу отримання продуктів реакції з поліюлу з додатковим обладнанням, в якому використовується реактор з перш реакційною камерою для приготування гідрогену і другу, гідрогенувальну камеру,

фіг. 8 - схема реакторної системи, яка може бути використана для оцінювання вироблення поліюлів з гліцеролу водно-фазним реформінгом, і

фіг. 9 - графік, що ілюструє розподілення карбонових продуктів у процесі водно-фазного реформінгу гліцеролу над модифікованим платиновим каталізатором.

Далі розглядаються способи і системи для реформінгу сумішей різних концентрацій біомаси з водою при низьких температурах для отримання пропіленгліколю, етиленгліколю і інших поліюлів, діюлів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і/або спиртів з використанням отриманого in-situ гідрогену. Цей гідроген може бути отриманий реакцією частини водного сировинного розчину, що містить біомасу і воду, над каталізатором в умовах водно-фазного реформінгу (APR). Гідроген, отриманий у такий спосіб, може бути потім використаний для реакції з другою частиною сировинного розчину, який включає оксигеновані гідрокарбони, отримані у процесі приготування гідрогену, над другим каталізатором в умовах, придатних для отримання бажаних продуктів.

Абревіатури і визначення:

"GC" - газовий хроматограф або газова хроматографія,

"GHSV" - часова об'ємна швидкість газу,

"Об'ємна швидкість" - маса/об'єм реагенту на одиницю каталізатора за одиницю часу,

"TOF" - частота обертання,

"WHSV" - кількість продукту на одиницю маси каталізатора за годину,

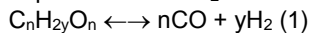
"WGS" - зсув вода-газ.

Водно-фазним реформінгом (APR) є каталітичний процес реформінгу, який використовують для отримання збагачених гідрогеном палив з оксигенованих сполук, отриманих з біомаси (гліцерол, цукри, цукрові спирти тощо). Опис різних способів APR і процедур можна знайти у патентах США 6 699 457; 6 964 757 і 6 964 758 і заявках на патент США No. 11 234 727 і No. 6 953 873 і супроводжуючій заявці на міжнародний патент No. PCT/US2006/048030, включених у даний опис посиленням. Термін "водно-фазний реформінг" і "APR" означають взагалі реакцію оксигенованої сполуки і води для отримання потоку гідрогену незалежно від того, проходить ця реакція у газовій фазі чи у конденсованій рідинній фазі. У випадках, коли ця різниця є важливою, це відзначається. Далі "APR-гідроген" означає гідроген, отриманий у процесі APR.

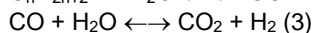
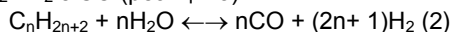
Процес APR бажано проводити у рідинній фазі, хоча його можна також проводити як парофазну реакцію. APR може проходити при температурах, коли реакція зсуву вода-газ є сприятливою (наприклад, 80 - 400°C), що дозволяє отримувати гідроген з малою кількістю CO в одному хімічному реакторі. Перевагами процесу APR є: (i) проходження реакції при низьких тисках (звичайно 200 - 725 фунт/кв. дюйм (14 - 51 ат)); (ii) можливість отримувати збагачену гідрогеном сировину при низьких температурах без випаровування води, що дає суттєву економію енергії; (iii) можливість працювати при температурах, які мінімізують небажані реакції розкладання карбогідратів, які звичайно мають місце при підвищених температурах; і (iv) використання сільськогосподарських відходів. У процесі APR використовується унікальні термодинамічні властивості оксигенованих сполук, які мають сприятливу карбоно-оксигенову стехіометрію, особливо тоді, коли гідрокарбони мають відношення $C:O = 1:1$ (бажане відношення), що дозволяє отримувати

ти водень при відносно низьких температурах єдиною реакційною операцією.

Стехіометрична реакція для реформінгу оксигенованого гідрокарбону з відношенням C:O 1:1 для отримання CO і H₂ визначається рівнянням 1:



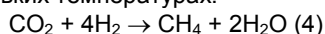
Реакційні умови для отримання водню з гідрокарбонів можуть бути визначені термодинамікою парового реформінгу алканів при утворенні CO і H₂ (реакція 2) і реакції зсуву вода-газ при утворенні CO₂ і H₂ з CO (реакція 3).



Фіг. 1 (базована на термодинамічних даних, отриманих з Chemical Properties Handbook, CL. Yaws, McGraw Hill, 1999) ілюструє зміни у стандартній вільній енергії Гіб-са ($\Delta G^\circ/RT$), пов'язані з рівняннями 2 для ряду алканів (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₆H₁₄), нормалізовані відносно молю отриманого CO. Можна бачити, що паровий реформінг алканів є термодинамічно сприятливим (тобто значення $\Delta G^\circ/RT$ є негативними) лише при температурах вище 675K (402°C).

Відповідні оксигеновані гідрокарбони з C:O =1:1, наприклад, метанол (CH₃OH), етиленгліколь (C₂H₄(OH)₂), гліцерол (C₃H₅(OH)₃) і сорбітол (C₆H₈(OH)₆) також ілюстровані. На фіг. 1 пунктиром показані значення ln(P) для тиску парів (ат) у функції температури CH₃(OH), C₂H₄(OH)₂, C₃H₅(OH)₃, і C₆H₈(OH)₆. На фіг. 1 показано, що паровий реформінг цих оксигенованих гідрокарбонів для отримання CO і H₂ є термодинамічно сприятливим при температурах, значно нижчих за необхідні для алканів з такою ж кількістю атомів карбону. На фіг. 1 також показано, що значення $\Delta G^\circ/RT$ для зсуву вода-газ CO до CO₂ і H₂ є більш сприятливими при низьких температурах. Отже, є можливим реформінг оксигенованих гідрокарбонів з сприятливим відношенням C:O при низьких температурах для отримання CO і H₂ і, як наслідок, H₂ і CO₂, в єдиному каталітичному процесі.

Фіг. 1 показує, що перетворення оксигенованих сполук у H₂ і CO₂ у присутності води є дуже сприятливим при низьких температурах, подальша реакція H₂ і оксигенованих сполук для отримання алканів (C_nH_{2n+2}) і води є також сприятливою при низьких температурах.



У першому втіленні запропоновано способи отримання оксигенованих сполук. Бажано, щоб ці способи включали операції (а) контактування першого каталітичного матеріалу з першою частиною водного сировинного розчину, що містить воду і водорозчинні оксигеновані гідрокарбони, для отримання APR-водню і (б) контактування APR-водню і другої частини сировинного розчину над другим каталітичним матеріалом для отримання продукту реакції, який включає (але без обмеження) поліол, діол, кетон, альдегід, карбонову кислоту і/або спирт. Бажано, щоб друга частина сировинного розчину включала оксигеновані гідрокарбони, отримані у процесі вироблення APR-водню на додаток до оксигенованого гідрокарбону у первісному сировинному розчині, але вона може також включати частини сировинного розчи-

ну без оксигенованих гідрокарбонів, що сформувались у процесі утворення APR-водню. Бажаним першим каталітичним матеріалом є каталізатор водно-фазного реформінгу (APR), а бажаним другим каталітичним матеріалом є матеріал, здатний каталізувати реакції гідрогенування. Якщо не зазначено інше, будь-який розгляд каталізаторів гідрогенування і каталізаторів APR є необмежуваними прикладами придатних каталітичних матеріалів.

Як це розглядається більш детально нижче, більш термодинамічно сприятлива реакція споживає APR-водень для отримання суміші поліолів, діолів, кетонів, альдегідів і/або спиртів. У сприятливих умовах процеси і реакторні системи, описані нижче, можуть давати суміш, яка здебільшого має одну або більше оксигенованих сполук, наприклад, діолів і інших поліолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і/або спиртів. Наприклад, процеси і реакторні системи, описані тут, можуть виробляти карбоновмірний продукт реакції з більш, ніж 50% одного або більше поліолів, наприклад, пропіленгліколю. Бажано, щоб суттєво весь APR-водень, вироблений in-situ у процесі APR, був спожитий у реакції з оксигенованими гідрокарбонами над другим каталітичним матеріалом без додання чистого водню з зовнішнього джерела.

Фіг. 2, 3 і 4 містять схеми можливих реакцій утворення як H₂, так і поліолів, діолів, кетонів і спиртів з оксигенованих гідрокарбонів над металевим каталізатором. Взагалі утворення водню пов'язане з дегідрогенуванням і подальші операції перебудови дають інтермедіати, що містять атоми карбону, від'єднані від атомів кисню. Карбогідрат спочатку зазнає дегідрогенування, породжуючи адсорбовані інтермедіати, і потім відбувається розщеплення зв'язків C-C або C-O. Подальше руйнування зв'язків C-C веде до утворення CO і H₂, а CO потім реагує з водою, даючи CO₂ і H₂ реакцією зсуву вода-газ (WGS). Утворення поліолів, діолів, кетонів, карбонових кислот, альдегідів і/або спиртів відбувається після видалення гідроксильних груп оксигенованого гідрокарбону дегідратацією, з подальшим гідрогенуванням воднем, отриманим раніше. Можна також отримати поліоли, діоли, кетони і/або спирти на металевому каталізаторі, спочатку розриваючи зв'язки C-O в адсорбованих карбогідратних інтермедіатах. Ці інтермедіати потім можуть бути перетворені у поліоли, діоли, кетони, карбонові кислоти, альдегіди і/або спирти залежно від каталізатора і реакційних умов.

Сировинний розчин

Бажана сировина включає водорозчинні оксигеновані гідрокарбони, що походять з біомаси. Тут термін "біомаса" означає (але без обмеження) органічні матеріали рослинного походження (наприклад, гілки, коріння, насіння і черешки) і відходи мікробного і тваринного метаболізму. Звичайними джерелами біомаси можуть бути:

(1) сільськогосподарські відходи, наприклад, стеблі кукурудзи, солома, лушпиння насіння, відходи цукрової тростини, цукрові вижимки, горіхова шкаралупа і гній худоби, птахів і свиней;

(2) деревинні матеріали, наприклад, деревина або кора, тирса, щепи лісоматеріалів і відходи млинів;

(3) муніципальні відходи, наприклад, паперові відходи і дворове сміття; і

(4) рослини, наприклад, тополі, верба, лозина, люцерна, трава, кукурудза, соя тощо. Сировина може бути виготовлена з біомаси у будь-який відомий або майбутній спосіб, або вона може бути просто побічним продуктом інших процесів, наприклад, сирим гліцеролом при виготовленні біодизелю.

Оксигенованими гідрокарбонами можуть бути будь-які гідрокарбони з щонайменше двома атомами карбону і щонайменше одним атомом кисню. У бажаному втіленні оксигенований гідрокарбон є водорозчинним і має 2-12 атомів карбону, більше бажано. 2-6 атомів карбону. Оксигенований гідрокарбон, бажано, має відношення оксиген-карбон від 0,5:1 до 1,5:1, включаючи відношення 0,75: 1,0, 1,0: 1,0, 1,25: 1,0, 1,5: 1,0 і інші. У найбільш бажаному втіленні оксигеновані гідрокарбони мають відношення оксиген-карбон 1:1. Необмежуючі приклади бажаних водорозчинних оксигенованих гідрокарбонів включають етандіол, етандіон, оцтову кислоту, пропанол, пропандіол, пропіонову кислоту, гліцерол, гліцеральдегід, дигідроксіацетон, молочну кислоту, пірувічну кислоту, малонову кислоту, бутандіолі, бутанову кислоту, альдотетрози, таутарову кислоту, альдопентози, альдогексози, кетотетрози, кетопентози, кетогексози, альдитолі, цукри, цукрові спирти, целюлози, лігноцелюлози, сахариди, крохмалі, поліолі тощо. Найбільш бажаними оксигенованими гідрокарбонами є цукор, цукрові спирти, целюлоза, сахариди і гліцерол.

Оксигеновані гідрокарбони об'єднують з водою, щоб отримати водний сировинний розчин з концентрацією, достатньою для ефективного утворення бажаних продуктів реакції. Воду можна додавати до введення оксигенованого гідрокарбону до APR-каталізатора або одночасно з цією операцією. У бажаному втіленні для полегшення процесу воду додають до оксигенованого гідрокарбону для отримання водного розчину до контактування з APR-каталізатором, але оксигенований гідрокарбон можна також вносити у розчин і потім додавати воду одночасно з контактуванням з APR-каталізатором для отримання водного сировинного розчину. Бажаним є баланс сировинного розчину і води. У деяких втіленнях сировинний розчин складається, головним чином, з води, одного або більше оксигенованих гідрокарбонів, як варіант, містить один або більше модифікаторів сировини, описаних тут, наприклад, луг або лужних гідроксидів або солей лужно-земельних металів або кислот. Сировинний розчин може також містити незначну кількість гідрогену, бажано, менше приблизно 1 бар (14,5 фунт/кв. дюйм (2 ат)). У бажаних втіленнях гідроген не додають до сировини.

Бажане відношення вода-карбон у розчині становить від приблизно 0,5:1 до приблизно 7:1, включаючи проміжні значення, наприклад, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5: 1, 6:1 і інші. Сировинний розчин може

також бути характеризований як розчин, що містить щонайменше 20% (за масою) оксигенованого гідрокарбону. Наприклад, розчин може включати один або більше оксигенованих гідрокарбонів, з сумарною концентрацією оксигенованих гідрокарбонів у розчині щонайменше приблизно 20%, 30%, 40%, 50%, 60% або більше (за масою), включаючи будь-які проміжні значення залежно від використаних оксигенованих гідрокарбонів. Більш бажаний сировинний розчин містить щонайменше приблизно 20%, 30%, 40%, 50% або 60% гліцеролу (за масою), включаючи будь-які проміжні значення. Винахід включає також відношення вода-карбон, які лежать поза зазначеними вище межами.

Отримання гідрогену

APR-гідроген отримують з сировини в умовах водно-фазного реформінгу. Реакційні температуру і тиск бажано вибирати такі, що забезпечують перебування сировини у рідинній фазі. Однак, температура і тиск можуть також бути вибрані для більш сприятливого процесу отримання гідрогену у паровій фазі. Взагалі реакцію APR і подальше гідрогенування слід проводити при температурі, як забезпечує сприятливу термодинаміку цих реакцій. Тиск змінюється з температурою. Для реакцій у конденсованій рідинній фазі тиск у реактор має бути достатнім для підтримання реагентів у конденсованій рідинній фазі на вході реактора.

У паровій фазі реакції слід проводити при температурі, яка забезпечує тиск парів оксигенованої гідрокарбонної сполуки щонайменше приблизно 0,1 ат (і бажано більше) і сприятливу термодинаміку реакції. Ця температура може змінюватись залежно від конкретної оксигенованої гідрокарбонної сполуки, але взагалі лежить у межах від приблизно 100°C до приблизно 450°C, більш бажано, від приблизно 100°C до приблизно 300°C для реакцій, що проходять у паровій фазі.

Для рідинно-фазних реакцій, реакційна температура може становити від приблизно 80°C до приблизно 400°C, а тиск - від приблизно 72 фунт/кв. дюйм (5 ат) до приблизно 1300 фунт/кв. дюйм (91 ат). Бажаною реакційною температурою є від приблизно 120°C до приблизно 300°C, більше бажано, від приблизно 150°C до приблизно 270°C. Бажаний реакційний тиск становить від приблизно 72 (5 ат) до 1200 фунт/кв. дюйм (84 ат) або від приблизно 145 (10, 3 ат) до 1200 фунт/кв. дюйм (84 ат). або від приблизно 200 (14 ат) до 725 фунт/кв. дюйм (52 ат), або від приблизно 365 (26 ат) до 600 фунт/кв. дюйм (42 ат).

Оскільки гідроген виробляється in-situ, тиск забезпечується насосом, який також проганяє сировинний розчин через реакторну систему.

Спосіб згідно з винаходом у конденсованій рідинній фазі може бути, як варіант, реалізований з використанням модифікатора, який підвищує активність і/або стабільність першого і/або другого каталітичних матеріалів (тобто каталітичної системи). Бажано, щоб вода і оксигенований гідрокарбон реагували при належному pH (від приблизно 1,0 до приблизно 10,0, включаючи проміжні значення з інкрементом 0,1 і 0,05, більш бажано, при pH від приблизно 4,0 до приблизно 10,0). Взагалі модифікатор додають до сировинно-

го розчину у кількості від приблизно 0,1% до приблизно 10% (за масою) від повної маси каталізаторів системи, хоча винахід включає і інші значення.

Солі лужних або лужно-земельних металів також можна додавати до сировинного розчину, щоб оптимізувати вміст водню у продуктах реакції. Приклади придатних водорозчинних солей включають одну або більше сполук, вибраних з групи, яку складають гідроксиди лужних або лужно-земельних металів, карбонат, нітратні або хлоридні солі. Наприклад, додання лужних (основних) солей для доведення pH до приблизно 4,0 -10,0 може поліпшити селективність реакції реформування до водню.

Додання кислотних сполук також може поліпшити селективність реакцій до бажаних продуктів реакції гідрогенування, описаних нижче. Бажано, щоб водорозчинна кислота була вибрана з групи, яку складають нітратні, фосфатні, сульфатні і хлоридні солі і їх суміші. Якщо, як варіант, використовується кислотний модифікатор, бажано, щоб він був присутній у кількості, достатній для зниження pH водного вхідного потоку до значення від приблизно 1,0 до приблизно 4,0. Таке зниження pH може збільшити вміст діолів, поліолів, кетонів, карбонових кислот, альдегідів, спиртів або алканів у кінцевих продуктах реакції.

Взагалі реакцію слід проводити в умовах, коли час перебування сировинного розчину над APR-каталізатором забезпечує утворення кількості APR-водню, достатньої для реакції з другою частиною сировинного розчину над гідрогенувальним каталізатором і отримання бажаних продуктів. Наприклад, в одному з втілень WHSV для реакції може становити щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора, бажано, приблизно 1,0 - 5,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора, більш бажано, приблизно 1,9 - 4,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора.

APR-каталізатор

Бажаним першим каталітичним матеріалом є APR-каталізатор, звичайно гетерогенний каталізатор, здатний каталізувати реакцію води і оксигенованих гідрокарбонів для отримання водню в умовах, описаних вище. Бажаний APR-каталізатор включає щонайменше один перехідний метал Групи VIIIIB і будь-який їх сплав або суміші. Бажано, щоб APR-каталізатор включав щонайменше один перехідний метал Групи VIIIIB у комбінації з щонайменше одним другим металом вибраним з металів Групи VIIIIB, Групи VIIIB, Групи VIB, Групи VB, Групи IVB, Групи HVB, Групи IB, Групи IVA або Групи VA. Бажані метали Групи VIIIB включають реній, марганець або їх комбінації. Бажані метали Групи VIB включають хром, молібден, вольфрам або їх комбінації. Бажані метали Групи VIIIIB включають платину, родій, рутеній, паладій, нікель або їх комбінації.

Бажаний вміст первинного металу Групи VIIIIB становить 0,25 - 25% (за масою) на карбоні, з інкрементом для проміжних значень 0,10% і 0,05%, наприклад, 1,00%, 1,10%, 1,15%, 2,00%, 2,50%, 5,00%, 10,00%, 12,50%, 15,00% і 20,00%. Бажане атомне відношення другого металу становить від

0,25:1 до 10:-1, включаючи проміжні значення, наприклад, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00 і 7,50 до 1.

Бажану каталітичну композицію отримують доданням оксидів Групи IIIB і пов'язаних з ними рідко-земельних оксидів. У такому випадку бажаними компонентами мають бути оксиди лантану або церію. Бажане атомне відношення сполук Групи IIIB до первинного металу Групи VIIIIB становить від 0,25:1 до 10:1, включаючи проміжні значення, наприклад, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00 і 7,50:1.

Якщо не зазначено інакше, біметалічні APR-каталітичні композиції типу "X:Y", де X і Y є металами, стосуються групи каталітичних композицій, які містять щонайменше метали X і Y у будь-якій придатній стехіометричній комбінації, і, як варіант, включають інші матеріали. Подібним чином каталітична композиція типу "X_{1,0}, Y_{1,0}" означає композицію, що містить щонайменше метали X і Y у стехіометричному молярному відношенні 1:1. Зокрема, бажаними каталітичними композиціями є біметалеві металеві композиції, описані формулою X:Y, де X - метал Групи VIIIIB, а Y - метал Групи VIIIIB, Групи VIIIB, Групи VIB, Групи VB, Групи IVB, Групи HVB, Групи IB, Групи IVA або Групи VA. Наприклад, каталізатори, позначені "Re:Pt", включають біметалеві каталізатори Re_{1,0}Pt_{1,0}, Re_{2,5}Pt_{1,0}. Крім того біметалевий каталізатор типу X:Y може включати додаткові матеріали окрім X і Y, наприклад, La або Ce. Наприклад, каталізатори типу "Re:Rh" включають каталізатори, наприклад, Re_{1,0}Rh_{1,0}, Re_{1,0}Rh_{3,8}, Re_{1,0}Rh_{2,0}Ce_{2,0}, Re_{1,0}Rh_{1,0}Ce_{1,0} і Re_{1,0}Rh_{1,0}La_{3,0}.

У бажаних втіленнях каталітична система може включати підтримуючу добавку, яка забезпечує суспендування каталізатора у сировинному розчині. Цей підтримувач має бути здатним утворювати стабільну платформу для вибраного каталізатора і реакційних умов. Він може мати будь-яку форму, стабільну у вибраних реакційних умовах для функціонування на бажаних рівнях, зокрема, бути стабільним у водних сировинних розчинах. Такі підтримувачі включають (але без обмеження) карбон, кремнезем, алюмокремнезем, глинозем, цирконій, титан, церій, ванадій і їх суміші. Можуть бути використані нанопористі речовини, наприклад, целіти, карбонові нанотрубки або карбонові фулерени. Зокрема, корисні каталітичні системи включають (але без обмеження) платину на кремнеземі, платину на алюмокремнеземі, платину на глиноземі, нікель на алюмокремнеземі, нікель на глиноземі, рутеній на алюмокремнеземі, рутеній на глиноземі, паладій на алюмокремнеземі, паладій на глиноземі і нікель-платину на алюмокремнеземі. В одному з втілень APR-каталітичною системою є платина на алюмокремнеземі або кремнеземі, з платиною, додатково сплавленою або змішаною з нікелем, рутенієм, міддю, залізом або ренієм. В іншому втіленні APR-каталітичною системою є нікель на алюмокремнеземі або кремнеземі, з додатковим нікелем, сплавленим або змішаним з міддю, ренієм, рутенієм або залізом.

Одним з бажаних підтримувачів каталізатора є карбон, зокрема, такий, що має відносно високу площу поверхні (більше 100 м²/г). Такі карбони включають активований карбон (гранулований,

порошковий або у таблетках), активований карбоновий одяг, фетри або волокна, карбонові нанотрубки і фулерени, карбонові стільники з великою площею поверхні, карбонові піни (сітчасті карбонові піни) і карбонові блоки. Карбон може бути виготовлений хімічною або паровою активацією торфу, деревини, лігніту, вугілля, шкаралупи кокосових горіхів, оливкових кісточок і нафтового карбону. Інший бажаним підтримувачем є гранулований активований карбон з кокосових горіхів.

Підтримувач може також бути оброблений або модифікований для поліпшення його властивостей. Наприклад, підтримувач може бути оброблений або поверхнево модифікований для модифікування поверхневих компонентів, наприклад, гідрогену і гідроксилу. Поверхневі гідроген і гідроксильні групи можуть викликати локальні зміни pH, які впливають на каталітичну ефективність. Підтримувач може також бути модифікований, наприклад, обробкою сульфатами, фосфатами, вольфраматами і силанами. У карбонових підтримувачах карбон може бути заздалегідь оброблений паром, киснем (повітря), неорганічними кислотами або гідрогенпероксидом для збільшення поверхневих оксигенових сайтів. Для бажаної попередньої обробки використовують кисень або гідрогенпероксид. Заздалегідь оброблений карбон може бути модифікований доданням оксидів Групи IVB і Групи VB. Бажано використовувати оксиди титану, ванадію, цирконію і їх суміші.

APR-каталітична система може бути приготівлена звичайним, відомими способами. Такі способи включають випаровувальне насичування, початкове зволоження, хімічне нанесення парів, покриття з промиванням, магнетронну обробку тощо. Спосіб виготовлення каталізатора не є суттєвим для винаходу, але різні каталізатори дають різні результати залежно від, наприклад, загальної площі поверхні, пористості тощо.

Отримання оксигенованих сполук

Бажані способи і реакторні системи забезпечують виготовлення різних оксигенованих сполук. Наприклад, продукти реакцій можуть включати один або більше діолів або інших поліолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і спиртів, що отримуються реакцією отриманого *in-situ* APR-гідрогену з залишковою частиною сировинного розчину над другим каталітичним матеріалом, бажано, гідрогенувальним каталізатором, при реакційних температурах, тиску і WHSV, які ефективно забезпечують отримання бажаних продуктів реакції. Температуру і тиск бажано вибирати для реакції у рідинній фазі. Зрозуміло, однак, що температура і тиск можуть також бути вибрані як сприятливі; для отримання бажаних продуктів у паровій фазі. Взагалі реакцію слід проводити при температурі, яка забезпечує сприятливу термодинаміку реакції. Тиск змінюється з температурою і WHSV. Для реакцій у конденсованій рідинній фазі тиск у реакторі має бути достатнім для підтримання реагентів у конденсованій рідинній фазі на вході реактора.

Для рідинно-фазних реакцій реакційна температура може становити від приблизно 100°C до приблизно 300°C, а тиск - від приблизно 72

фунт/кв. дюйм (5 ат) до приблизно 1300 фунт/кв. дюйм (91 ат). Бажана реакційна температура становить від приблизно 120X до приблизно 270°C, більш бажано, від приблизно 200°C до приблизно 270°C. Реакційний бажаний тиск становить приблизно 72 - 1200 фунт/кв. дюйм (5 - 84 ат) або від приблизно 145 до 1200 фунт/кв. дюйм (10,3 - 84 ат), або приблизно 14 - 725 фунт/кв. дюйм (10-50 ат), або приблизно 365 - 600 фунт/кв. дюйм (27 - 42 ат).

Парофазні реакції слід проводити при температурі, яка забезпечує тиск парів оксигенованої гідрокарбонної сполуки щонайменше приблизно 0,1 ат (або вище) і сприятливу термодинаміку реакції. Ця температура залежить від конкретної оксигенованої гідрокарбонної сполуки, але має становити від приблизно 100°C до приблизно 300°C.

У способі винаходу для конденсованої рідинної фази може бути використаний модифікатор, який підвищує активність і/або стабільність перш і/або другого каталітичних матеріалів (тобто каталізаторів систем). Бажано, щоб вода і оксигенований гідрокарбон реагували при належному pH (від приблизно 1,0 до приблизно 10,0, включаючи проміжні значення з інкрементом 0,1 і 0,05, більш бажано при pH від приблизно 4,0 до приблизно 10,0). Взагалі модифікатор додають до сировинного розчину у кількості від приблизно 0.1% до приблизно 10% (за масою) від повної маси каталізаторів системи, хоча винахід включає і інші значення.

Взагалі реакцію слід проводити в умовах, коли час перебування сировинного розчину над APR-каталізатором забезпечує утворення кількості APR-гідрогену, достатньої для реакції з другою частиною сировинного розчину над каталізатором гідрогенування і отримання бажаних продуктів. Наприклад, в одному з втілень WHSV для реакції може становити щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора, бажано, приблизно 1,0 - 5,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора, більш бажано, приблизно 1,9 - 4,0 г оксигенованого гідрокарбону на г APR-каталізатора.

Каталізатор гідрогенування

Другим каталітичним матеріалом бажано мати гетерогенний каталізатор гідрогенування, здатний каталізувати реакцію гідрогену і оксигенованих гідрокарбонів для отримання бажаних продуктів реакції. Бажаний каталізатор гідрогенування може включати мідь або щонайменше один перехідний метал Групи VIIIB і будь-які їх сплави або суміші. Каталізатор може також включати мідь або щонайменше один перехідний метал Групи VIIIB як перший метал і щонайменше один другий метал, вибраний з Групи VIIIB. Групи VIIIB, Групи VIB, Групи VB, Групи IVB, Групи HB, Групи IB, Групи IVA або Групи VA. Бажані метали Групи VIIIB включають реній, марганець або їх комбінації. Бажані метали Групи VIB включають хром, молібден, вольфрам або їх комбінації. Бажані метали Групи VIIIB включають платину, родій, рутеній, паладій, нікель або їх комбінації.

В одному з втілень бажаний каталізатор містить залізо або реній і щонайменше один перехідний метал, вибраний з індію, нікелю, паладію, пла-

тини, родію і рутенію. В іншому втіленні каталізатор включає залізо, реній і щонайменше мідь або один перехідний метал Групи VIII B.

Бажаним другим каталітичним матеріал є каталізатор гідрогенування, який відрізняється від першого каталітичного матеріал, яким, бажано, є APR-каталізатор, або, другий каталізатор має бути здатним працювати паралельно або незалежно від APR-каталізатора. Каталізатор гідрогенування може бути біфункціональним. Наприклад, кислотні підтримувачі (наприклад, підтримувачі з низькими ізоелектричними точками) можуть каталізувати реакції дегідратації оксигенованих сполук з подальшим гідрогенуванням на металевому каталізаторі у присутності H_2 і отриманням атомів карбону, не зв'язаних з атомами кисню. Біфункціональна операція дегідратації/гідрогенування споживає H_2 і приводить до подальшого утворення різних поліолів, діолів, кетонів, альдегідів і спиртів. Приклади таких каталізаторів включають вольфрамований цирконій, титан-цирконій, сульфатований цирконій, кислотний глинозем, кремнезем-глинозем і гетерополікислотні підтримувачі. Гетерополікислотами є клас твердофазних кислот, який включає, наприклад, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$ тощо. Гетерополікислоти є твердофазними кислотами з добре визначеною локальною структурою, найчастіше базованою на вольфрамі структурою Кегіна. Одиниця Кегіна містить центральний тетраедр PO_4 , оточений 12 октаедрами WO_6 . Стандартна одиниця має повний заряд -3 і тому потребує 3 катіони для електронейтральності. Якщо катіонами є протони, цей матеріал діє як кислота Бренстеда. Кислотність цих сполук (і інші фізичні характеристики можна коригувати, вводячи різні метали замість вольфраму у структурі Кегіна (див., наприклад, Bardin et al. (1998) "Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Micro-calorimetry and Density Functional Quantum Chemical Calculations," J. of Physical Chemistry B, 102:10817-10825. Bardin et al. (1998)).

Подібно до APR-каталізатора каталізатор гідрогенування може бути приєднаний до підтримувача, як це описано вище. Підтримувач може бути таким, який був використаний для APR-каталізатора, пристосованим до каталізатора гідрогенування, вибраним для бажаної реакції.

Бажаний вміст міді або первинного металу Групи VIII B становить 0,25 - 25% (за масою) на карбоні, з інкрементом для проміжних значень 0,10% і 0,05%, наприклад, 1,00%, 1,10%, 1,15%, 2,00%, 2,50%, 5,00%, 10,00%, 12,50%, 15,00% і 20,00%. Бажане атомне відношення другого металу становить від 0,25:1 до 10:-1, включаючи проміжні значення, наприклад, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00 і 7,50 до 1. В одному з втілень, каталізатор гідрогенування містить залізо (Fe), метал Групи VIII B з атомним відношенням Fe до первинного металу Групи VIII B від 0,25:1 до 10:1. Якщо каталізатор приєднаний до підтримувача, відношення каталізатора і підтримувача становить від 0,25% до 10% (за масою) міді або первинного металу Групи VIII B.

Гетерогенний каталізатор може також бути об'єднаний з APR-каталізатором для утворення

суміші для одночасного або майже одночасного проведення реакцій APR і гідрогенування в одному реакторному резервуарі. У такому випадку біметалева каталітична композиція, позначена "X: Y", де X є APR каталізатором, а Y є каталізатором гідрогенування, є групою каталітичних композицій, яка містить щонайменше APR-каталізатор X і каталізатор гідрогенування Y у будь-якому придатному стехіометричному відношенні і включає інші матеріали, якщо це зазначено. Наприклад, каталізатори "PtFe" включають суміш $Pt_{1,0}Fe_{1,0}$ і $Pt_{2,5}Fe_{1,0}$. Зокрема, бажані каталізатори включають $Pt_{1,0}Ni_{1,0}Fe_{1,0}$ і $Pt_{1,0}Fe_{1,0}Cu_{1,0}$, де Pt і Pt:Ni репрезентують APR каталізатор, а Fe і Fe:Cu репрезентують каталізатор гідрогенування.

Бажане атомне відношення APR-каталізатора (перший каталітичний матеріал) до каталізатора гідрогенування (другий каталітичний матеріал) становить від 5:1 до 1:5, наприклад (але без обмеження), 4,5:1, 4,0:1,3, 5:1, 3,0:1, 2,5:1, 2,0:1, 1,5:1, 1:1, 1:1,5, 1:2,0, 1:2,5, 1:3,0, 1:3,5, 1:4,0, 1:4,5 і будь-які проміжні значення. В одному з втілень каталітичною сумішшю є APR- каталізатор, який включає платину, і каталізатор гідрогенування, який включає залізо (Pt:Fe), з відношенням 1:1. Якщо каталітична суміш з'єднана з підтримувачем, комбінація каталізатора і підтримувача може становити 0.25 -10% (за масою) суміші.

Система каталітичного гідрогенування, окрема або змішана з APR-каталізатором, може бути приготвлена відомими способами. Такі способи включають випарювальне насичення, початкове зволоження, хімічне нанесення парів, покриття з промиванням, магнетронну обробку тощо. Спосіб виготовлення каталізатора не є суттєвим для винаходу, але різні каталізатори дають різні результати залежно від, наприклад, загальної площі поверхні, пористості тощо.

Реактор

Реакційну систему можна конфігурувати таким чином, щоб напрямок потоку водного сировинного розчину забезпечував максимальну взаємодію отриманого in-situ гідрогену з сировинним розчином. Наприклад, реактор може бути побудований таким чином, щоб APR-каталізатор і каталізатор гідрогенування були об'єднані у єдиному реакційному резервуарі або були розділені, тобто знаходились у окремих реакційних резервуарах. Реактор може також бути побудований, щоб забезпечити використання декількох APR-каталізаторів і каталізаторів гідрогенування для забезпечення оптимальної продуктивності для більш, ніж одного продукту реакції. Реакторна система може також включати додаткові входи для введення допоміжних матеріалів для додаткового сприяння отриманню бажаних продуктів реакції для забезпечення рециклізації побічних продуктів і їх використання у процесі реформінгу.

Структура реактора може забезпечувати горизонтальність, вертикальність або діагональність потоку сировинного розчину відносно гравітаційної площини для максимізації ефективності системи. У системах з вертикальним або діагональним потоком сировинний розчин може протікати проти дії тяжіння (система висхідного потоку) або згідно з

тяжінням (система низхідного потоку). В одному з бажаних втілень реактор побудовано як систему висхідного потоку, і сировинний розчин протікає через реактор у напрямку угору. У цьому втіленні сировинний розчин спочатку контактує з першим реакційним шаром, який містить APR-каталізатор, для отримання APR-гідрогену. Завдяки такій конфігурації реактора APR-гідроген може за певних умов просочуватись через другий реакційний шар, який містить каталізатор гідрогенування, з швидкістю, не меншою за швидкість сировинного розчину, забезпечуючи максимальну взаємодію сировинного розчину з гідрогеном і каталізатором гідрогенування.

У реакторі з одною камерою APR-каталізатор і каталізатор гідрогенування можуть бути розміщені у такій упорядкованій конфігурації, щоб сировинний розчин спочатку контактував з APR-каталізатором і потім з каталізатором гідрогенування або з рядом каталізаторів гідрогенування залежно від бажаних продуктів реакції. Реакційні шари APR-каталізатора і каталізатора або каталізаторів гідрогенування можуть також бути розташовані поряд один з одним залежно від конкретного механізму протікання, наприклад, у системі з горизонтальним потоком. У будь-якому випадку сировинний розчин може входити у реакційний резервуар через один або більше вхідних отворів і потім спрямовуватись через каталізатори для обробки. У бажаному втіленні сировинний розчин спрямовується поперек APR-каталізатора для отримання APR-гідрогену, після чого APR-гідроген і залишок сировинного розчину проходять поперек каталізатора або каталізаторів гідрогенування з утворенням бажаних продуктів реакції. В одному з втілень використовується суміш APR-каталізатора і каталізатора гідрогенування, і утворення APR-гідрогену і продуктів реакції можуть проходити одночасно або паралельно.

У конфігурації з окремими реакторами реактор може бути побудований таким чином, щоб забезпечувати утворення APR-гідрогену у реакційному шарі одного реакційного резервуару, а отримання продуктів реакції в іншому реакційному резервуарі. Реакційні резервуари можуть бути пристосовані працювати паралельно або послідовно. У паралельній конфігурації сировинний розчин може бути розділений для спрямування першої частини сировинного розчину у гідрогенний реакційний шар, де утворюється APR-гідроген, а другої частини - гідрогенувальний реакційний шар, де утворюються бажані продукти реакції з використанням APR-гідрогену, отриманого у гідрогенному реакційному резервуарі. В іншому варіанті, реактор може бути пристосований використовувати два окремі сировинні розчини, один з яких надходить до гідрогенного реакційного резервуару, а друг до гідрогенувального реакційного резервуару. У послідовному варіанті реактора сировинний розчин проходить через гідрогенний реакційний резервуар і потім у гідрогенувальний реакційний резервуар. У будь-якому з цих варіантів, оскільки APR-гідроген виробляється in-situ, тиск забезпечується насосом, який також проганяє сировинний розчин через реакторні камери.

Допоміжні матеріали

Допоміжні матеріали і композиції ("добавки") можуть бути додані до сировинного розчину на різних стадіях процесу для поліпшення реакції або для орієнтування її на отримання бажаних продуктів реакції. Добавки можуть включати (але без обмеження) кислоти, солі і додатковий гідроген або сировину. Такі добавки можна додавати безпосередньо у потік сировини заздалегідь або одночасно з контактуванням з каталізатором гідрогенування, або безпосередньо у реакційний шар гідрогенування.

В одному з втілень добавки можуть включати додатковий сировинний розчин для забезпечення виходу додаткових оксигенованих гідрокарбонів у реакції гідрогенування. Сировина може включати будь-які один або більше оксигенованих гідрокарбонів, зазначених вище, включаючи будь-які один або більше цукрових спиртів, глюкозу, поліолі, гліцерол або сахариди. Наприклад, допоміжний матеріал може включати гліцерол. У цьому втіленні сирий гліцерол використовується для ініціювання реакції і отримання гідрогену, щоб запобігти забрудненню каталізатора гідрогенування забрудненнями сирого гліцеролу. Після цього до сировинного розчину додають очищений гліцерол перед або одночасно з контактом первісного сировинного розчину з каталізатором гідрогенування для збільшення кількості оксигенованих гідрокарбонів для обробки. Можливим є і протилежний варіант, з сирим гліцеролом як добавкою, залежно від характеристик APR-каталізатора і каталізатора гідрогенування.

В іншому втіленні добавка може містити побічні продукти винаходу, рецикльовані для додаткової обробки. Такі продукти можуть включати діолі, поліолі, кетони, альдегіди, карбонові кислоти, спирти і інші продукти згідно з винаходом. Наприклад, бажаним продуктом реакції в одному з втілень винаходу є пропіленгліколь. Однак, вихід пропіленгліколю може бути також результатом вироблення інших поліолі, кетонів, альдегідів, спиртів і карбонових кислот. Поліолі можуть бути рецикльовані і додані назад у сировинний розчин перед контактом з каталізатором гідрогенування для забезпечення допоміжними оксигенованими гідрокарбонами і перетворення у пропіленгліколь. Подібним чином кетони і спирти можуть бути до сировинного розчину перед контактом з APR-каталізатором для підвищення вироблення гідрогену.

В іншому втіленні допоміжний матеріал може включати кислоти і солі. Додання кислотних сполук може забезпечити підвищення селективності до бажаних продуктів реакції. У бажаних втіленнях водорозчинна кислота може включати (але без обмеження) нітрат, фосфат, сульфат, хлорид і їх суміші. Якщо, як варіант, використовується кислотний модифікатор, бажано, щоб він був присутній у кількості, достатній для зниження pH водного потоку до значення від приблизно 1,0 до приблизно 4,0. Зниження pH вхідного потоку може підвищити пропорцію діолів, поліолів, кетонів, спиртів або алканів у кінцевих продуктах реакції.

В іншому втіленні добавка може містити додатковий гідроген, що додається до сировинного розчину як добавка до APR-гідрогену для спрямування реакції гідрогенування на бажані продукти реакції. Термін "допоміжний гідроген" стосується гідрогену, який не виробляється з оксигенованих гідрокарбонів сировини, наприклад, гідрогену, що додається до сировини з зовнішнього джерела. Наприклад, допоміжний гідроген може бути доданий до системи для підвищення реакційного тиску над каталізатором гідрогенування або для підвищення молярного відношення гідрогену до карбону і/або оксигену, щоб підвищити цим вихід деяких типів продуктів реакції, наприклад, кетонів і спиртів. Допоміжний гідроген можна додавати при молярному відношенні допоміжного гідрогену до APR-гідрогену не вище 1:1, бажано, не вище 1:3, більш бажано, не вище 1:10, найкраще не вище 1:20. У найбільш бажаному втіленні допоміжний гідроген не додається.

Кількість допоміжного гідрогену може бути обчислена з урахуванням концентрації оксигенованих гідрокарбонів у сировинному розчині. Бажано, щоб кількість допоміжного гідрогену забезпечувала молярне відношення атомів гідрогену (тобто 2 атомів оксигену на молекулу газу H_2) до атомів оксигену в оксигенованому гідрокарбоні до молей не більше 1,0. Наприклад, якщо сировина є водним розчином гліцеролу (3 атоми оксигену), бажано, щоб кількість допоміжного гідрогену для додання до сировини не перевищувала приблизно 1,5 моль гідрогену (газу) на моль гліцеролу ($C_3H_8O_3$), бажано, приблизно 1,25, 1,0, 0,75, 0,50 або 0,25. Взагалі бажана кількість допоміжного гідрогену, що додається, є 0,75-разовою, більш бажано, не більше, ніж 0,67-, 0,50-, 0,33-, 0,30-, 0,25-, 0,20-, 0,15-, 0,10-, 0,05-, 0,01-разовою відносно повної кількості гідрогену (APR-гідрогену і допоміжного гідрогену), що забезпечить атомне відношення 1:1 оксигену до атомів гідрогену.

Кількість APR-гідрогену у реактор може бути визначена або виявлена у будь-який придатний спосіб. Присутність APR-гідрогену визначають, базуючись на складі потоку продукту як функції складу потоку сировини, складу каталізаторів і умов реакції, незалежно від фактичного механізму реакції у потоці сировини. Кількість APR-гідрогену може бути обчислена, базуючись на каталізаторі, реакційних умовах (наприклад, швидкості потоку, температурі, тиску) і вмісту сировини і продуктів реакції. Наприклад, сировина може бути введена у контакт з APR-каталізатором (наприклад, платиною) для отримання APR-гідрогену *in situ* і першого реакційного потоку продукту за відсутності каталізатора гідрогенування. Сировина може також бути введена у контакт з APR-каталізатором і каталізатором гідрогенування для отримання другого реакційного потоку продукту. Порівнюючи склади першого реакційного потоку продукту і другого реакційного потоку продукту при приблизно однакових реакційних умовах, можна визначити присутність APR-гідрогену і обчислити кількість виробленого APR-гідрогену. Наприклад, збільшення кількості оксигенованих сполук з вищим рівнем гідрогенування у продуктах реакції порівняно з

компонентами сировини може вказувати на утворення APR-гідрогену.

Продукти реакції

Винахід надає нові способи отримання поліолів, діолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислоти і спиртів в одному каталітичному процесі з використанням отриманого *in situ* гідрогену. Полііоли включають (але без обмеження) дііоли, трііоли, 1,1,1-трис (гідроксиметил)-етан-(триметиліолетан), сорбітол і манітол. Дііоли включають (але без обмеження) етиленгліколь, пропіленгліколь, бутиленгліколь, пентиленгліколь, гексиленгліколь, гептиленгліколь, октиленгліколь, ноніленгліколь і дециленгліколь. Трііоли включають (але без обмеження) гліцерол (гліцерин), триметилпропан, гексантріол, 2-етил-2-(гідроксиметил)-1,3-пропандіол (триметилпропан). Кетони включають (але без обмеження) ацетон, пропан-2-он, 2-оксипропанал, бутан-2-он, бутан-2,3-діоне, 2-гідроксипропанал, 3-гідроксибутан-2-он, пентан-2-он, пентан-2,3-діон, пентан-2,4-діон, гексан-2-он, гептан-2-он, октан-2-он, нонан-2-он, декан-2-он і їх ізомери. Карбонові кислоти включають (але без обмеження) молочну кислоту, бутанову кислоту, пентанову кислоту, гексанову кислоту, гептанову кислоту і їх ізомери і похідні, включаючи гідроксильовані похідні, наприклад, 2-гідроксибутанову кислоту. Альдегіди можуть включати (але без обмеження) ацетальдегід, пріональдегід, бутиральдегід, пентанал, гексанал, гепталь, октанал, нонал, деканал і їх ізомери. Спирти включають (але без обмеження) метанол, етанол, пропіловий спирт, ізопропіловий спирт, пропанол, бутиловий спирт, ізобутиловий спирт, бутанол, пентанол, гексанол, гептанол.

Конкретні продукти реакції, отримані згідно з винаходом, залежать від різних факторів, включаючи (але без обмеження) сировинний розчин, концентрацію води, реакційну температуру, реакційний тиск, реактивність каталізаторів і швидкість потоку сировинного розчину, оскільки вона впливає на масу/об'єм реагенту на одиницю каталізатора за одиницю часу, GHSV і WHSV.

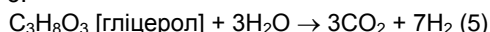
Бажано, щоб сировина і реакційний потік контактували з першим каталітичним матеріалом і другим каталітичним матеріалом, відповідно, при значенні WHSV, достатньо високим для утворення продукту реакції, який містить один або більше оксигенованих гідрокарбонів. Вважають, що зменшення WHSV до рівня нижче приблизно 0,5 г оксигенованих гідрокарбонів у сировині за год. може збільшити кількість гідрокарбонів у продуктах реакції. Отже, бажаним значенням WHSV є щонайменше приблизно 1,0 г оксигенованих гідрокарбонів у сировині за год., більше бажано, приблизно 1,0 - 5,0 г/г за год., включаючи приблизно 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 і 5,0 г/г за год.. В одному аспекті сировина містить гліцерол, який контактує з перш каталітичним матеріалом при WHSV приблизно 1,9 або 4,0 г гліцеролу/год. дає продукт реакції, який містить пропіленгліколь.

Зрозуміло, що зазначені вище і інші різні фактори взагалі призводять до модифікації виходу

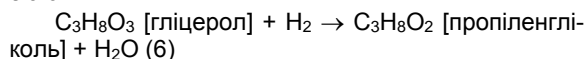
продукту реакції. Наприклад підвищення швидкості потоку і, отже, скорочення тривалості дії каталізатора на сировину, імовірно, знизить кількість гідрогену для гідрогенування над каталізатором гідрогенування. Підвищення швидкості потоку може також обмежити тривалість гідрогенування, підвищуючи цим вихід діолів і поліолів і знижуючи вихід кетонів і спиртів.

Зрозуміло також, що модифікація зазначених вище умов може підвищити ефективність системи і знизити вартість виготовлення бажаних продуктів реакції. Наприклад, модифікація відношення вода-окисенований гідрокарбон у сировинному розчині може поліпшити загальний термічний к. к. д. процесу обмеження потреби у контролі зовнішньої температури. Процес є термічно ефективний, якщо він проходить при концентрації окисенованої сполуки у сировині вище 20%, бажано, вище 30%, більш бажано, вище 40%, найкраще вище 50% (за масою).

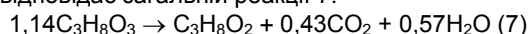
В одному з бажаних втілень винахід включає спосіб отримання поліолу з водного сировинного розчину, що містить гліцерол. Фіг. 2 містить схему реакції отримання пропіленгліколю з гліцеролу з виробленням гідрогену in-situ. У цій схемі частина гліцеролу реагує з водою в умовах водно-фазного реформінгу з утворенням APR-гідрогену і діоксиду карбону як побічного продукту (Шлях 1, фіг. 2). Стехіометрія у цьому випадку визначається реакцією 5:



Отриманий APR-гідроген потім використовується у реакції дегідрування/гідрогенування (Шлях 2, фіг. 2) для селективного отримання пропіленгліколю. Стехіометрія шляху 2 визначається реакцією 6:

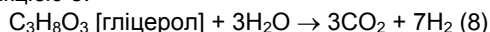


У цій операції частина гліцеролу у сировинному розчині контактує з частиною APR-гідрогену над каталізатором гідрогенування в умовах водно-фазного реформінгу для отримання поліолів, наприклад, етиленгліколь і пропіленгліколю. У бажаному втіленні комбінація цих двох реакційних шляхів відповідає загальній реакції 7:

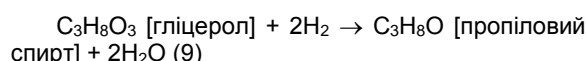


Згідно з теоретичною стехіометрією, 0,14 молекули гліцеролу має бути реформована для утворення APR-гідрогену у кількості, достатній для гідрогенування одної Молекули гліцеролу до пропіленгліколю.

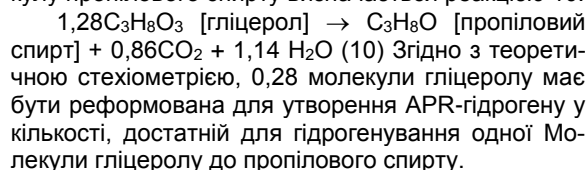
В іншому втіленні винахід включає спосіб отримання спирту з водного сировинного розчину, який містить гліцерол. Фіг. 3 містить схему процесу перетворення гліцеролу у спирт з утворенням гідрогену in-situ. Тут гліцерол одночасно (тобто операції 1 і 2 проходять одночасно в одному реакційному шарі) перетворюється у APR-гідроген і спирт (і інші продукти реакції APR, наприклад, монооксид карбону, діоксид карбону, пропіленгліколь, метан, етан, пропан). Стехіометрія шляху 1 визначається реакцією 8:



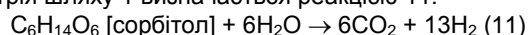
Стехіометрія шляху 2 визначається реакцією 9:



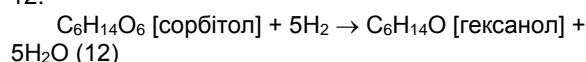
Загальна стехіометрія реакції, яка дає 1 молекулу пропілового спирту визначається реакцією 10:



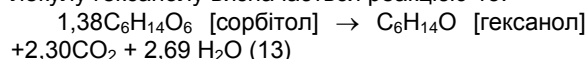
У ще одному втіленні спосіб згідно з винаходом включає отримання спирту з водного сировинного розчину, що містить сорбітол. Фіг. 4 містить схему процесу перетворення сорбітолу у спирт з утворенням гідрогену in-situ. Тут сорбітол перетворюється одночасно (тобто, операції 1 і 2 проходять одночасно в одному реакційному шарі) у гідроген і спирт (і інші продукти реакції APR, наприклад, монооксид карбону, діоксид карбону, метан, етан, пропан, бутан, пентан і гексан). Стехіометрія шляху 1 визначається реакцією 11:



Стехіометрія шляху 2 визначається реакцією 12:



Загальна стехіометрія реакції утворення 1 молекулу гексанолу визначається реакцією 13:



Згідно з теоретичною стехіометрією, 0,38 молекули гліцеролу має бути реформована для утворення APR-гідрогену у кількості, достатній для гідрогенування одної молекули сорбітолу до гексанолу.

Один з бажаних способів отримання окисенованих сполук включає операції:

- контактування першого каталітичним матеріалом, який містить один або більше металів Групи VIII, з першою частиною водного сировинного розчину, що містить воду і щонайменше один водорозчинний окисенований гідрокарбон, який має два або більше атомів карбону при температурі приблизно 80° - 400°C, при масовій об'ємній швидкості щонайменше приблизно 1,0 г окисенованого гідрокарбону на г першого каталітичного матеріалу за год., і при тиску, що забезпечує конденсацію води і окисенованих гідрокарбонів для отримання водно-фазним реформінгом (APR) гідрогену; і

- введення цього APR-гідрогену у реакцію з другою частиною сировинного розчину над другим каталітичним матеріалом, який відрізняється від першого каталітичного матеріалу і вибраний з групи, яку складають залізо, рутеній, мідь, реній, кобальт, нікель, і їх сплави і суміш, при температурі приблизно 100°C - 300°C і тиску від приблизно 200 фунт/кв. дюйм (14 ат) до приблизно 1200 фунт/кв. дюйм (84 ат) для отримання продукту реакції, який містить одну або більше окисенованих сполук, вибраних з групи, яку складають поліол, діол, кетон, альдегід, карбонова кислота і спирт. В одному з аспектів перша частина сировинного розчину і/або друга частина сировинного розчину контактують з першим каталітичним матеріалом і другим каталітичним матеріалом у реакторному резерву-

арі при температурі приблизно 200°C - 270°C, включаючи 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C з інтервалом 1°C між 200°C і 270°C. В іншому аспекті друга частина сировинного розчину контактує з APR-гідроеном і другим каталітичним матеріалом при тиску вище приблизно 365 фунт/кв. дюйм (26 ат) (наприклад, 365-1200 фунт/кв. дюйм (26 - 84 ат)), бажано, вище 400 фунт/кв. дюйм (28 ат) (наприклад, 478 фунт/кв. дюйм (34 ат) або 400 - 1200 фунт/кв. дюйм (28 - 84 ат)) або вище 500 фунт/кв. дюйм (35 ат) (наприклад, 585 фунт/кв. дюйм (41 ат) або 500 - 1200 фунт/кв. дюйм (35 - 84 ат)). Сировину бажано пропускати через реактор при значенні WHSV, вибраному таким, що забезпечує потік продукту, який містить одну або більше оксигенованих сполук, включаючи щонайменше, вибрану з групи, яку складають поліол, кетон, альдегід, карбонова кислота і спирт. Наприклад, WHSV може становити приблизно 1,0 - 5,0 г (включаючи 1,0 - 4,0, 1,0 - 3,0, 1,0 - 2,0, 2,0 - 5,0, 3,0 - 5,0, 4,0 - 5,0 з проміжним інтервалом 0,1 г) оксигенованих гідрокарбонів у сировині на г каталітичної суміші за год.

Інший бажаний спосіб отримання пропіленгліколю включає операцію введення гетерогенної каталітичної систем, яка містить один або більше металів Групи VIII (наприклад, один або більше металів, включаючи платину) і каталізатора гідрогенування у контакт з водним сировинним розчином, який містить воду і водорозчинний оксигенований гідрокарбон (наприклад, гліцерол або сорбітол) при температурі і тиску, які забезпечують перебування сировини у рідинній фазі (наприклад, при температурах приблизно 100°C - 300°C) при масовій об'ємній швидкості щонайменше приблизно 1,0 г водорозчинного оксигенованого гідрокарбону на г гетерогенного каталізатора за год. і тиску, при якому сировина залишається рідинним конденсатом для отримання продукту реакції, який містить один або більше оксигенованих сполук, наприклад, поліол (зокрема, пропіленгліколь), альдегід, кетон, карбонову кислоту (наприклад, молочну) і/або спирт. Гетерогенна каталітична система може включати перший каталітичний матеріал, що містить метал Групи VIII, або будь-який придатний APR-каталізатор, і другий каталізатор, який містить каталізатор гідрогенування. Гетерогенна каталітична система може бути каталітичною сумішшю металу Групи VIII і каталізатора гідрогенування. Гетерогенна каталітична система може також складатись з двох окремих каталітичних матеріалів, включаючи APR-каталізатор і каталізатор гідрогенування, які контактують окремо або разом з сировиною. Бажано, щоб гетерогенна каталітична система включала перший каталітичний матеріал (наприклад, APR-каталізатор, який містить щонайменше один метал Групи VIII), і другий каталітичний матеріал (наприклад, каталізатор гідрогенування) у молярному відношенні від 5:1 до 1:5, включаючи проміжні значення 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 з інтервалом 0,1 між 5:1 і 1:5.

Згідно з деякими аспектами бажаних втілень, перший каталітичний матеріал включає щонайменше один перехідний метал, вибраний з групи, яку складають платина, нікель, паладій, рутеній, родій,

реній, іридій і їх сплави і суміші. В іншому варіанті перший каталітичний матеріал може також бути вибраний з одної або більше таких груп: платина, нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій і їх суміші; платина, нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій і їх сплави; платина, нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій і їх сплави і суміші; платина, нікель, паладій, рутеній, родій, іридій і їх сплави і суміші; платина, нікель, паладій, реній, іридій і їх сплави і суміші; нікель, паладій, рутеній, родій, реній, іридій і їх сплави і суміші; і нікель, паладій, рутеній, родій, іридій і їх сплави і суміші.

У деяких аспектах бажаних втілень другий каталітичний матеріал вибрано з одної або більше таких груп: залізо, нікель, рутеній і кобальт; залізо, рутеній і кобальт; залізо, нікель і кобальт; залізо, нікель і рутеній; нікель, рутеній і кобальт; залізо, нікель і рутеній, і залізо і кобальт. Бажано, щоб другий каталітичний матеріал відрізнявся від першого каталітичного матеріалу.

Як варіант, перший каталітичний матеріал і/або другий каталітичний матеріал можуть бути приєднані до одного або більше придатних підтримувальних матеріалів, наприклад, підтримувачем сайтами кислоти Бронстеда. Підтримувач може включати карбон. Крім того, як варіант, гетерогенний каталізатор може складатись, по суті, з приблизно 5% заліза (за масою) і платини у молярному відношенні приблизно 1:1 на активованому карбоні; сировина може включати щонайменше приблизно 20% (за масою) (30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% з проміжними значеннями з інтервалом 1%) одного або більше оксигенованих гідрокарбонів, наприклад, гліцеролу і/або сорбітолу; сировина може контактувати з гетерогенним каталізатором при масовій об'ємній швидкості приблизно 1,0 - 5,0 г гліцеролу на г гетерогенного каталізатора за год. і при тиску приблизно 250 - 600 фунт/кв. дюйм (17,5 - 42 ат) (включаючи 300 - 600 фунт/кв. дюйм (21 - 42 ат), 300 - 1,200 фунт/кв. дюйм (32 - 84 ат), 365 - 600 фунт/кв. дюйм (26 - 42 ат), 365 - 1200 фунт/кв. дюйм (26 - 84 ат), 400 - 600 фунт/кв. дюйм (28 - 42 ат), 478 фунт/кв. дюйм (34 ат), 478 - 1200 фунт/кв. дюйм (34 - 84 ат), 585 фунт/кв. дюйм (41 ат) і 585 - 1200 фунт/кв. дюйм (41 - 84 ат)); або продукт реакції має карбоний вихід пропіленгліколю 40% або вище (включаючи 50%, 60%, 70%, 80%, 90% або більше). Бажано, що кількість пропіленгліколю у продукті реакції становила щонайменше приблизно 5%, 10%, 20%, 30% або 40% кількості рідинного продукту реакції.

Якщо він є, допоміжний гідроген бажано витрачати економно. Бажано, щоб сировина була суттєво вільною від допоміжного гідрогену протягом процесу реакції. Найбільш бажано, щоб кількість зовнішнього допоміжного гідрогену забезпечувала співвідношення менше одного атому гідрогену на атом оксигену в усіх оксигенованих гідрокарбонах у потоці сировини перед контактом з каталізатором. Наприклад, молярне відношення між допоміжним гідроеном і повною кількістю водорозчинних оксигенованих гідрокарбонів сировинному розчин бажано мати таким, що дає не більше одного атому гідрогену у допоміжному (зо-

внiшньому) гiдрогенi на атом оксигену в оксигенованому гiдрокарбонi. Взагалi бажано, щоб молярне вiдношення оксигенованих гiдрокарбонiв у сировинi до допомiжного (зовнiшнього) гiдрогену, що додається до сировини, не перевищувало 1:1, бiльш бажано, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1, 20:1 або бiльше (включаючи 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11: 1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17: 1, 18:1 i 19:1). Бажано, щоб кiлькiсть (моль) гiдрогену, що додається до сировини з зовнiшнього джерела, становила 0 - 30%, 0 -25%, 0 - 20%, 0 -15%, 0 -10%, 0 - 5%, 0 - 2%, 0-1% загальної кiлькостi моль оксигенованих гiдрокарбонiв у сировинi, включаючи всi промiжнi значення. Бажано також, щоб, коли сировинний розчин або будь-яка його частина реагує з APR-гiдрогеном i зовнiшнiм гiдрогеном, молярне вiдношення APR-гiдрогену зовнiшнього гiдрогену становило щонайменше 3:1, включаючи значення 5:1, 10:1, 20:1 i промiжнi значення (включаючи 4:1, 6:1, 7:1, 8:1, 9:1, 11:1, 12:1, 13:1, 14:1, 15:1, 16:1, 17:1, 18:1 i 19:1).

В iншому втiленнi винахiд стосується композицiй матерiалiв. Композицiї матерiалiв можуть знаходитись у реакторнiй системi, включаючи реакторний резервуар i/або приєднаний до нього сепаратор. Композицiя матерiалiв може включати воду, глицерол, карбонову кислоту, дiоксид карбону, пропiленглицоль i каталiтичну композицiю, яка мiстить перший каталiтичний матерiал i другий каталiтичний матерiал, описанi вище. Бажано, щоб каталiтична композицiя включала метал Групи VII i гiдрогенний каталiзатор (наприклад, платину i залiзо).

Iншим втiленням є реакторнi системи. Реакторна система для отримання оксигенованих сполук з полiолiв, може включати:

- перший реакцiйний шар, пристосований приймати водний сировинний розчин що мiстить воду i щонайменше один водорозчинний оксигенований гiдрокарбон, який має два або бiльше атомiв карбону, причому перший реакцiйний шар мiстить перший каталiзатор, описаний вище i призначений контактувати з першою частиною сировинного розчину у конденсованiй фазi для утворення реакцiйного потоку, що мiстить гiдроген; i
- другий реакцiйний шар, який призначений приймати реакцiйний потiк вiд першого реакцiйного шару i мiстить другий каталiтичний матерiал, описаний вище i призначений забезпечувати реакцiю мiж гiдрогеном i другою частиною сировинного розчину для утворення потоку продукту, який має одну або бiльше оксигенованих сполук, вибраних з групи, яку складають полiол (наприклад, дiол), кетон, альдегiд, карбоновi кислоти i спирт.

Наведенi далi приклади призначено лише концептуально iлюструвати втiлення винаходу, не обмежуючи його об'єму, i не стосуються Формули винаходу.

Приклади

Приклад 1: Iлюстративна реакторна система 1

Фiг. 5 мiстить схему одного з бажаних процесiв перетворення сировинного розчину 1 у кiнцевий бажаний продукт 12 у єдиному реакторi, який мiстить каталiзатор, що складається з сумiшi APR-каталiзатора i каталiзатора гiдрогенування. Сиро-

винний розчин 1 мiстить воду разом з одним або бiльше оксигенованими гiдрокарбонами, наприклад, глицеролом або цукровим спиртом. Сировинний розчин 1 об'єднується з потоком рециклiзацiї 15, який мiстить полiоли, воду, i побiчнi продукти процесу, якi не прореагували, наприклад, метанол i етанол. Об'єднаний потiк 2 через насос РХВР (не показаний) надходить у реакторну систему 3, яка має APR/каталiзатор гiдрогенування, де частина цього потоку реагує з водою над каталiзатором з утворенням APR-гiдрогену, який потiм реагує з iншою частиною потоку над каталiзатором гiдрогенування для утворення бажаних продуктiв.

Вихiдний потiк 4 з реактора 3 мiстить сумiш води, гiдрогену, дiоксиду карбону, легких гiдрокарбонiв, легких спиртiв (метанолу i етанолу), дiольних продуктiв i глицеролу, що не прореагував. Цю сумiш охолоджують i роздiляють у двофазному сепараторi 5, де несконденсованi гази (наприклад, гiдроген, дiоксид карбону, метан, етан i пропан) вiдводять у потоцi 6 з фазою, що мiстить водорозчиннi спирти i дiоли. Потiк 6 може бути спалений для забезпечення процесу теплом (наприклад, для реакцiї у реакторi 3) або надiсланий у систему сепарацiї, де гiдроген може бути вiддiлений для рециклування назад у потiк 2. Водний потiк 7 може бути надiсланий у сепаратор 8, де легкi спирти (метанол i етанол) i вода видаляються i рециклуються назад у потоцi 10 до входу реактора. Потiк 14 очищення призначено вiдвертати накопичення води у реакторнiй системi.

Потiк 9 сирого продукту мiстить глицерол, що не прореагував, i бажанi полiольнi, дiольнi, кетоннi, альдегiднi, карбонокислотнi i/або спиртовi продукти, виходить з сепаратора 8 i надходить до кiнцевого сепаратора, де бажаний продукт 12 вiдокремлюється вiд глицеролу 13, що не прореагував. Потiк глицеролу, що не прореагував, складається з потоком 10 i рециклується назад у реакторну систему у потоцi 15.

Приклад 2: Iлюстративна реакторна система 2

Фiг. 6 мiстить схему iншого бажаного процесу перетворення полiольного сировинного розчину 101 у кiнцевий дiольний продукт 114 з використанням реакторної системи, яка має перший реакцiйний шар 103, що мiстить APR-каталiзатор, i другий реакцiйний шар 104, що мiстить каталiзатор гiдрогенування. Сировинний розчин 101 мiстить воду разом з одним або бiльше оксигенованими гiдрокарбонами, наприклад, цукром, спиртом або глицеролом. Сировинний розчин 101, об'єднаний з потоком рециклiзацiї 117, мiстить полiоли, що не прореагували, воду i небажанi побiчнi продукти (наприклад, метанол i етанол). Об'єднаний потiк 102 через насос (не показаний) надходить у перший реакцiйний шар 103, де частина потоку реагує з водою над APR-каталiзатор, утворюючи APR-гiдроген. Рециклiзованi спирти (метанол i етанол) також реагують з водою над APR-каталiзатор, утворюючи APR-гiдроген i легкi гiдрокарбони, наприклад, метан i етан.

Вихiдний потiк, що мiстить APR-гiдроген, воду, CO₂, легкi гiдрокарбони i полiоли, проходить вiд першого реакцiйного шару 103 у другий реакцiйний шар 104, де APR-гiдроген реагує з частиною полi-

олів, утворюючи бажані продукти. У цьому прикладі, реакційний шар 103 і реакційний шар 104 встановлені таким чином, щоб забезпечувати висхідний потік APR-гідрогену для просочення реакційного шару 103 через другий реакційний шар 104 і максимізувати цим взаємодію APR-гідрогену і потоку 102 над каталізатором гідрогенування. Реакційні шари 103 і 104 можуть бути розташовані для створення низхідного або горизонтального потоку.

Вихідний потік 105 з реакторної системи містить суміш водних, гідрогенних, діоксид-карбонових, легких гідрокарбонових, легких спиртових (метанолу і етанолу), діольних і поліольних продуктів і гліцеролу, що не прореагував. Суміш охолоджують і розділяють у двофазному сепараторі 106, де несконденсовані гази (наприклад, гідроген, діоксид карбону, метан, етан і пропан) відводять у потоці 107 разом з фазою, що містить водорозчинні спирти і діоли. Потік 107 може бути спалений для забезпечення процесу теплом або надісланий у систему сепарації, де гідроген може бути відділений для рециркулювання назад у потік 102. Водний потік 108 може бути надісланий у сепаратор 109, де легкі спирти (метанол і етанол) і вода видаляються і рециклуються назад у потоці 110 до входу реактора. Потік 116 очищення призначено відвертати накопичення води у реакторній системі.

Потік 112 сирого продукту містить гліцерол, що не прореагував, і бажані поліольні, діольні і/або спиртові продукти, виходить з сепаратора 109 і потоком 112 надходить до кінцевого сепаратора 113, де бажаний продукт 114 відділяється від гліцеролу 115, що не прореагував. Потік 115 гліцеролу, що не прореагував, складається з потоком 110 і рециклується назад у реакторну систему у потоці 117.

Приклад 3: Ілюстративна реакторна система 3

Фіг. 7 містить схему іншого бажаного процесу перетворення сировинного розчину 201 у кінцевий продукт 215 з доданням добавки 205, яка може включати різні солі, кислоти, додатковий сировинний розчин, гідроген або побічні продукти процесу.

Сировинний розчин 201 містить воду разом з одним або більше оксигенованими гідрокарбонами, наприклад, гліцеролом або цукровим спиртом. Сировинний розчин 201 може містити таку ж комбінацію, як і сировинний розчин 205, або комбінацію одного або більше дешевих оксигенованих сполук, наприклад, відходів метанолу з біодизельного процесу, етиленгліколю з відпрацьованого антифризу або дешевих спиртів. Потік 201 може також бути об'єднаний з потоком 218 рециклізації, який містить поліоли, що не прореагували, воду і небажані побічні продукти, наприклад, метанол і етанол, з утворенням об'єданого потоку 202.

Об'єднаний потік 202 насосом (не показаним) спрямовується у реакційний шар 203, що містить APR-каталізатор. Оксигеновані гідрокарбони в об'єданому потоці 202 реагують з водою над APR-каталізатор, утворюючи APR-гідроген, а рециклізовані спирти (наприклад, метанол і етанол) дають гідроген і легкі гідрокарбони, наприклад, метан і етан.

Вихідний потік з першого реакційного шару 204 містить APR-гідроген, воду, CO₂, легкі гідрокарбони і гідрокарбони, що не прореагували, об'єднується з добавкою 205. У цьому прикладі добавкою 205 є сировинний розчин, що містить високоякісні оксигеновані гідрокарбони, наприклад, очищений гліцерол. Об'єднаний потік 204 і добавка 205 надходять у реакційний шар 206, який містить каталізатор гідрогенування для сприяння реакції APR-гідрогену з оксигенованими гідрокарбонами для отримання бажаних поліолу, діолу і/або спиртових продуктів 215. Вихідний потік 207 з реактора містить суміш води, гідрогену, діоксиду карбону, легких гідрокарбонів, легких спиртів (метанолу і етанолу), поліолів, діолів, кетонів, альдегідів, карбонових кислот і гліцеролу, що не прореагував.

Цю суміш охолоджують і розділяють у двофазному сепараторі 208, де несконденсовані гази (наприклад, гідроген, діоксид карбону, метан, етан і пропан) відводять у потоці 209 разом з фазою, що містить водорозчинні спирти і діоли. Потік 209 може бути спалений для забезпечення процесу теплом або надісланий у систему сепарації, де гідроген може бути відділений для рециркулювання назад у потік 201 або використаний як добавка.

Водний потік 210 може бути надісланий у сепаратор 211, де легкі спирти (метанол і етанол) і вода видаляються і рециклуються назад у потоці 212 до входу реактора. Потік 217 очищення призначено відвертати накопичення води у реакторній системі.

Потік 213 сирого продукту містить бажаний продукт 215 і гідрокарбони, що не прореагували, отримані з сепаратора 211, надходить до кінцевого сепаратора 214, де бажаний продукт 215 відокремлюється з гідрокарбонів 216, що не прореагували. Ці гідрокарбони 216 додаються до потоку 216 і рециклуються назад до реакторної системи у потоці 218 або використовуються як добавка 205.

Приклад 4: Ілюстративна реакторна система 4

Отримання поліолів з гліцеролу проводили на тест-системі (фіг. 8). Реактор системи мав конфігурацію, що забезпечувала низхідний потік для поліпшення контакту водних сировинних розчинів виробленим in-situ APR-гідрогеном при його проходженні через реактор.

Каталізatori були розміщені у трубчастому реакторі 1 з нержавіючої сталі, встановленому в алюмінієвому блоці нагрівника 2 для забезпечення ізотермічних умов. Реакційну температуру контролювали підсистемою контролю температури. Деякі компоненти цієї підсистеми (не показаної на фіг. 8) включають термopарі, розміщені у трубчастому реакторі, резистивні нагрівники, встановлені на алюмінієвому блоці і PID-контролер.

Субстратні розчини (тобто, сировинні розчини) можуть безперервно надсилатись у реактор насосом 3. Матеріал, що виходить з реактора, охолоджують, пропускаючи через теплообмінник 4, і потім спрямовують у фазосепаратор 5.

Гази виходять з фазосепаратора через газовий колектор 6, в якому підтримується постійний тиск підсистемою контролю тиску. Компоненти цієї підсистеми включають датчик 7 тиску, клапан 8

контролю тиску і PID-контролер 9. Кількість газу, що вивільняється клапаном 8 контролю тиску вимірюється масовим витратоміром 10. Композиція цього газу визначається газовою хроматографією.

Рівень рідини фазосепараторі 5 підтримується постійним підсистемою контролю рівня. Компоненти цієї підсистеми включають датчик 11 рівня у фазосепараторі, клапан 12 контролю рівня і PID-контролер 13. Водний розчин виводили з фазосепаратора під час експерименту з оцінювання каталізатора, збирали і гравіметрично виміряли її кількість. Аналіз цього розчин дав pH, повну концентрацію органічного карбону, дані газової хроматографії щодо концентрації субстрату, що не прореагував, і деяких інтермедіатів і побічних продуктів.

Приклад 5: Приготування поліпшеного карбонового підтримувача

Для функціоналізації активованих карбонів був використаний гідрогенпероксид для отримання поліпшеного підтримувача для каталізаторів (див. S. R. de Miguel, O.A. Scelza, M.C. Roman-Martinez, C. Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Applied Catalysis A: General 170 (1998) 93). Активований карбон (61 г) додавали повільно до 1600 мл 30%-го розчину гідрогенпероксиду. Після завершення додання суміш залишали на ніч. Водну фазу зливали і карбон промивали тричі 1600 мл дистильованої води і сушили у вакуумі при 100°C.

Приклад 6: Приготування біметалевої каталітичної системи

Біметалева каталітична система, що містить суміш 5% (за масою) платини (APR-каталізатор) і заліза (каталізатора гідрогенування) з молярним відношенням 1:1, підтримана на активованому карбоні, була приготовлена з використанням початкової вологості. Водний розчин об'ємом, що дорівнює об'єму початкової вологості карбону, який підлягав просочуванню, 10,4 мл з 1,72 г гексагідрату дигідрогенгексахлорплатинату (IV) (Alfa Aesar, 39,85% Pt) і 1,42 г нітрононагідрату заліза (III) (Alfa Aesar) додавали краплями з перемішуванням до 13,02 г карбону, функціоналізованого гідрогенпероксидом (Приклад 5). Зволожений карбон сушили при 100°C у вакуумі.

Приклад 7: Отримання пропіленгліколю

Каталітичну систему, описану у Прикладі 6, випробували на пристрої, описаному у Прикладі 4, використовуючи сировинний розчин, що містив 50% (за масою) гліцеролу. До додання гліцеролу до сировинного розчин каталізатор обробляли потоком гідрогену при 350°C. Умови реакції: 240°C, 33,0 бар (478 фунт/кв. дюйм, WHSV 4.0 г гліцеролу на г каталізатора за годину). Рівень перетворення гліцеролу - 64%. Цей експеримент повторили з другим сировинним розчином, що містив 50% гліцеролу і 50% води (за масою), над каталізатором Прикладу 6 з реакційними умовами: 260°C, 40,3 бар (585 фунт/кв. дюйм), WHSV 1,9 г гліцеролу на г каталізатора за годину.

У низькотемпературному режимі при таких тисках і кількості каталізатора умови виявилися комерційно придатними для процесу APR. Рівні перетворення гліцеролу у цих двох випадках становили 64% і 88 % теоретичного максимуму, відповідно. На фіг. 9 показано сумарний вихід карбоновмісних продуктів і селективність перетворення гліцеролу у карбоновмісні продукти у низько- і високотемпературних реакціях. Графік показує, що головним продуктом є пропіленгліколь, після нього - діоксид карбону (побічний продукт отримання in-situ APR-гідрогену), етанол і етиленгліколь. Газофазні алкани включають метан, етан і пропан, переважно метан.

Ці результати підтвердили можливість отримувати пропіленгліколь з прийнятним виходом рідинно-фазним реформінгом водних розчинів гліцеролу і можливість отримувати значну або переважну кількість пропіленгліколю з гліцеролу з виробленням гідрогену in-situ і, бажано, без паралельного введення гідрогену з зовнішнього джерела. Присутність побічних продуктів процесу отримання гідрогену не впливають на здатність гліцеролу перетворюватись у пропіленгліколь і інші продукти.

Описані втілення і приклади є лише ілюстративними і не обмежують винаходу, об'єм якого визначено супроводжуючою Формулою винаходу, а не наведеним вище описом. Винахід включає всі зміни у межах концепцій і об'єму винаходу.

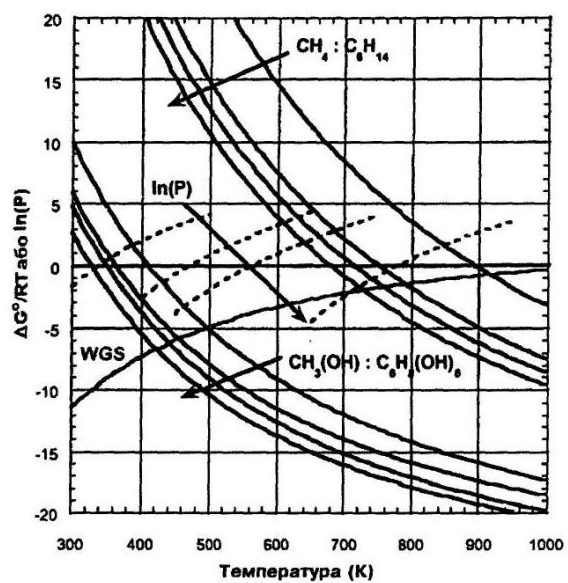


Fig. 1

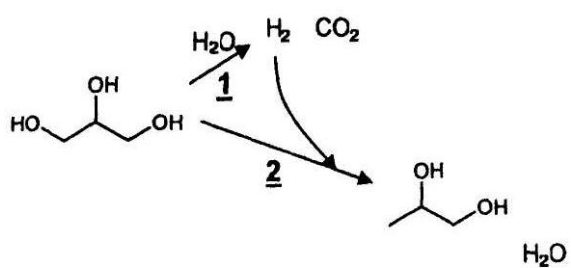


Fig. 2

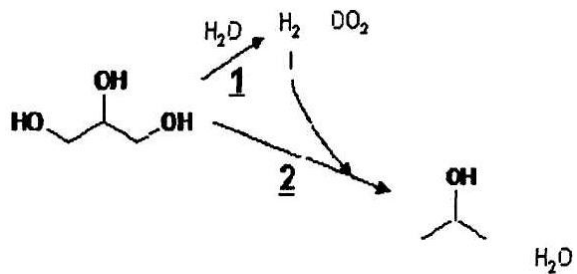


Fig. 3

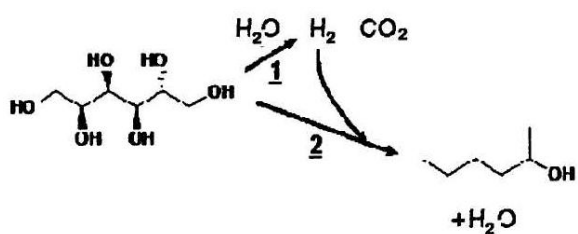
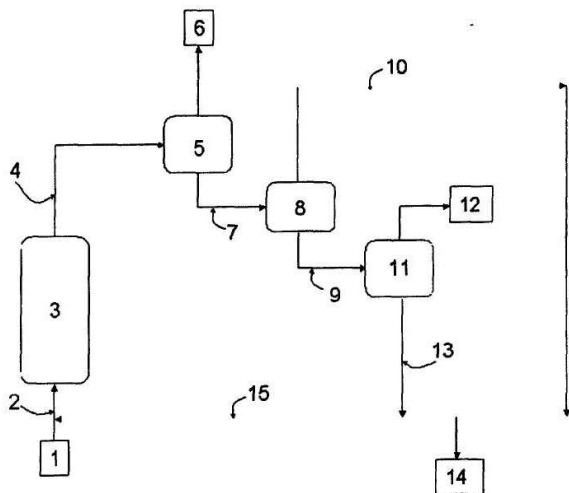
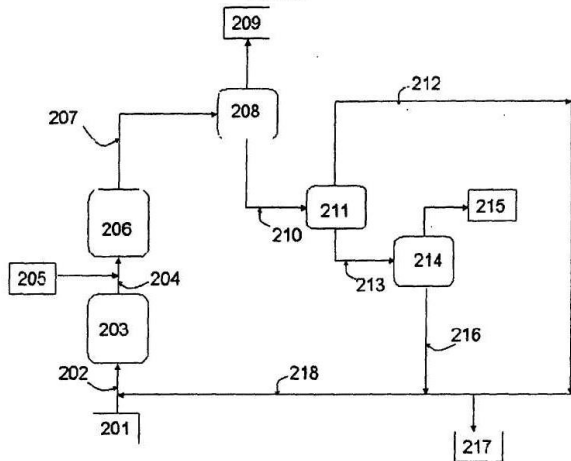


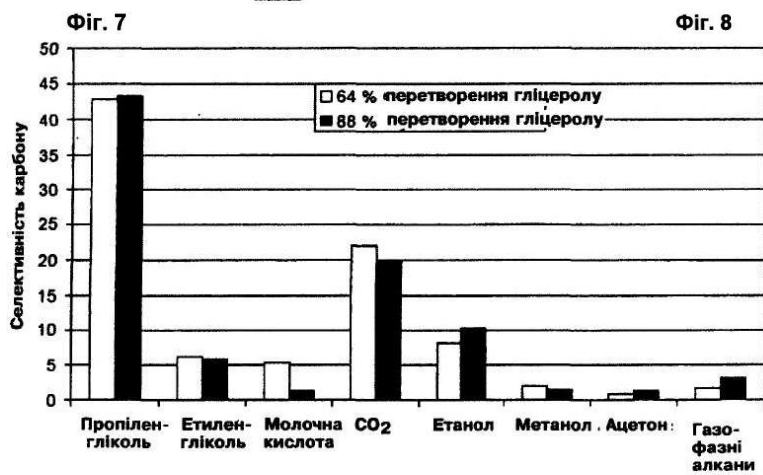
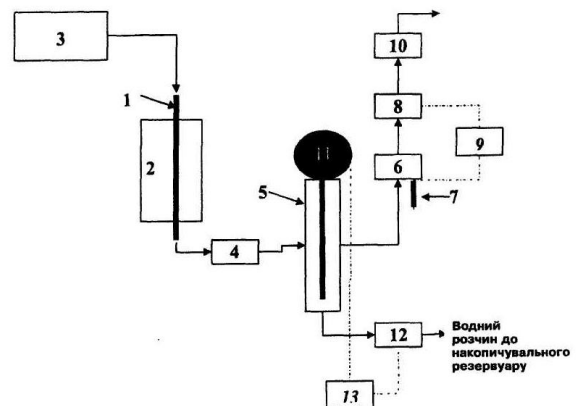
Fig. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 9