

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442985 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442985**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.03 BUP 23/2024**

(51) MKP:

B01J 23/46 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y):

**EWA IWANEK, Warszawa, PL
MAREK GLIŃSKI, Warszawa, PL
ZBIGNIEW KASZKUR, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

**Heterogeniczny katalizator rutenowy, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie
w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru**

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest heterogeniczny katalizator rutenowy zawierający tlenek rutenu naniesiony na tlenek ceru modyfikowany jonami cyrkonu i dotowany jonami metali alkalicznych oraz sposób jego otrzymywania i zastosowanie.

Heterogeniczny katalizator rutenowy, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru

Przedmiotem wynalazku jest heterogeniczny katalizator rutenowy, sposób jego otrzymywania i zastosowanie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru. Wynalazek w szczególności dotyczy heterogenicznego katalizatora zawierającego tlenek rutenu naniesiony na tlenek ceru modyfikowany jonami cyrkonu i dotowany jonami metali alkalicznych.

W stanie techniki znane są sposoby syntezy katalizatora o odpowiednich właściwościach katalitycznych, na którego aktywność wpływają głównie takie parametry jak: skład nośnika i warunki prowadzenia syntezy, w tym temperatury, pH oraz kolejności wykonania poszczególnych etapów. Układy zawierające ruten mają zazwyczaj postać kompleksów metaloorganicznych.

Homogeniczne katalizatory rutenowe są badane pod kątem aktywności w licznych reakcjach chemicznych, zwłaszcza stosowane są m.in. w reakcji metatezy [K. Song, K. Kim, D. Hong, J. Kim, C.E. Heo, H.I. Kim, S. H. Hong, Highly active ruthenium metathesis catalysts enabling ring-opening metathesis polymerization of cyclopentadiene at low temperatures. *Nature Commun.* 10 (2019) 3860; M. Patrzalek, A. Zasada, A. Kajetanowicz, K. Grela, Tandem Olefin Metathesis/ α -Ketohydroxylation Revisited. *Catalysts* 11 (2021) 719; M. Kojima, M. Abdellatif, K. Nomura, Synthesis of Semicrystalline Long Chain Aliphatic Polyesters by ADMET Copolymerization of Dianhydro-D-glucityl bis(undec-10-enoate) with 1,9-Decadiene and Tandem Hydrogenation. *Catalysts* 11 (2021) 1098] i fotokatalizie [G. Han, G. Li, J. Huang, C. Han, C. Turro, Y. Sun, Two-photon-absorbing ruthenium complexes enable near infrared light-driven photocatalysis. *Nature Commun.* 13 (2022) 2288]. Katalizatory te, mimo znacznej aktywności, mają jednak liczne wady takie jak potrzeba zastosowania toksycznych rozpuszczalników oraz problemy z odseparowaniem katalizatora od reszty mieszaniny poreakcyjnej, dlatego w celach aplikacyjnych przodują głównie katalizatory heterogeniczne.

Katalizatory heterogeniczne zawierające ruten naniesiony na przykład na TiO₂ lub węgiel aktywny, dotychczas badane były w różnych reakcjach chemicznych, takich jak utlenianie tlenku węgla [H. Over, Y.D. Kim, A. P. Seitonon, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Mor-gante, G. Ertl, Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO (110) Surface. *Science* 25 (2000) 1474-1476; H. Öström, H. Öberg, H. Xin, J. LaRue,

M. Beye, M. Dell'Angela, J. Gladh, M.L. Ng, J.A. Sellberg, S. Kaya, F. Sorgenfrei, G. Mercurio, D. Nordlund, W.F. Schlotter, A. Föhlisch, M. Wolf, W. Wurth, M. Persson, J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, Probing the Transition State Region in Catalytic CO Oxidation on Ru. *Science* 347 (2015) 978-982], metanizacja tlenku węgla [E. Truskiewicz, K. Kowalczyk, A. Dębska, D. Wojda, E. Iwanek, L. Kępiński, B. Mierzwa, Methanation of CO on Ru/graphitized-carbon catalysts: Effects of the preparation method and the carbon support structure. *Int. J. Hydr. Energy* 45 (2020) 31985-31999], metanizacja CO₂ [F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO₂ Catalyst toward CO₂ Methanation. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6298-6305] oraz katalityczne utlenianie amoniaku [J.H. Shin, G.J. Kim, S.C. Hong, Reaction properties of ruthenium over Ru/TiO₂ for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144906]. Niemniej jednak dotychczas w stanie techniki nie wykorzystywano katalizatorów heterogenicznych zawierających ruten w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Celem wynalazku jest zapewnienie wysokiej aktywności heterogenicznego katalizatora w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru, w szczególności w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru z 2-pentanolu do acetofenonu.

W toku prac badawczych stwierdzono, że tlenek rutenu bardzo dobrze wiąże się ze stałym nośnikiem będącym tlenkiem ceru modyfikowanym jonami cyrkonu, a uzyskane układy są bardzo aktywne w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Przedmiotem wynalazku jest heterogeniczny katalizator rutenowy charakteryzujący się tym, że zawiera tlenek rutenu w ilości od 0,5 do 5 %wag. naniesiony na tlenek ceru domieszkowany jonami cyrkonu (Ce_{1-x}Zr_xO₂, w którym 0,05 < x < 0,25).

Korzystnie katalizator według wynalazku jest dotowany jonami metali alkalicznych w ilości od 0 do 3 %wag.

Korzystniej gdy katalizator jest dotowany jonami metali alkalicznych w ilości od 0,3 do 1 %wag.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania heterogenicznego katalizatora według wynalazku, w którym nanosi się prekursor fazy aktywnej z roztworu chlorku rutenu (III) na nośnik będący roztworem stałym o strukturze typu fluorytu zawierającym jony cyrkonu Zr/(Ce+Zr) = 5-25% przy pH w zakresie od 6,5 do 9,5 otrzymanym z wykorzystaniem węglanu sodu, następnie odsącza się powstały osad i przemywa wodą destylowaną, po czym suszy się i kalcynuje w temperaturze w zakresie

od 450 do 650°C przez 2-5 godzin, a następnie opcjonalnie nanosi się na katalizator jony metali alkalicznych w postaci węglanów, po czym katalizator suszy się i kalcynuje w temperaturze w zakresie od 450 do 650 °C przez 0,5-3 godziny.

Korzystnie gdy pH reakcji wynosi od 7,5 do 8,5.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako jony metali alkalicznych stosuje jony sodu lub potasu.

Ponadto przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie heterogenicznego katalizatora według wynalazku, w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Korzystnie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru od alkoholu do ketonu.

Korzystniej, w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu.

Zaletą wynalazku jest zapewnienie aktywnego układu katalitycznego poprzez dobór odpowiedniego nośnika układu oraz łatwy i przyjazny środowisku sposób jego otrzymywania.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

Aktywność otrzymanych katalizatorów według wynalazku była badana względem reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu. Reakcja prowadzona była w jednoczęściowym reaktorze szklanym wyposażonym w chłodnicę, do którego wsypywano 0,2 g katalizatora i dodawano donor wodoru (4,35 cm³) i akceptor wodoru (0,583 cm³) w stosunku 8:1, następnie zanurzano reaktor w łaźni olejowej i mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego prowadzono reakcję w temperaturze 135-150 °C przez 6 godzin. Próbki poreakcyjne pobierano co godzinę.

Przykład 2

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,85}Zr_{0,15}O₂ (stała sieci, a, wynosi 0,536 nm) strącano wodorotlenek rutenu z roztworu chlorku rutenu (III) (1,9 %wag RuO₂) za pomocą 10 % roztworu wodorotlenku sodu dodanym do otrzymania pH = 8, a następnie katalizator przemyto wodą destylowaną, wysuszono i kalcynowano w temperaturze 550 °C przez 4

godz. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyloetanolu wyniosła 82,3 %.

Przykład 3

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie $Ce_{0,90}Zr_{0,10}O_2$ ($a = 0,537$ nm) naniesiono 2,0 %wag RuO_2 zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyloetanolu wyniosła 82,9 %.

Przykład 4

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie $Ce_{0,90}Zr_{0,10}O_2$ ($a = 0,537$ nm) naniesiono 2,0 %wag RuO_2 zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 0,5 %wag jonów sodu używając roztworu węglanu sodu o stężeniu $0,005$ g $Na_2CO_3 \cdot cm^3$. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyloetanolu wyniosła 82,5 %.

Przykład 5

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ ($a = 0,536$ nm) naniesiono 1,8 %wag RuO_2 zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 0,5 %wag jonów potasu używając roztworu węglanu potasu o stężeniu $0,007$ g $K_2CO_3 \cdot cm^3$. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyloetanolu wyniosła 84,4 %.

Przykład 6

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie $Ce_{0,85}Zr_{0,15}O_2$ ($a = 0,536$ nm) naniesiono 1,8 %wag RuO_2 zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 1,5 %wag jonów potasu używając roztworu węglanu potasu o stężeniu $0,007$ g $K_2CO_3 \cdot cm^3$. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyloetanolu wyniosła 83,0 %.

Zastrzeżenia patentowe

1. Heterogeniczny katalizator rutenowy znamienny tym, że zawiera tlenek rutenu w ilości od 0,5 do 5 %wag. naniesiony na tlenek ceru domieszkowany jonami cyrkonu ($Ce_{1-x}Zr_xO_2$, w którym $0,05 < x < 0,25$).
2. Katalizator według zastrz. 1, znamienny tym, że jest dotowany jonami metali alkalicznych w ilości od 0 do 3 %wag.
3. Katalizator według zastrz. 2, znamienny tym, że jest dotowany jonami metali alkalicznych w ilości od 0,3 do 1 %wag.
4. Sposób otrzymywania heterogenicznego katalizatora określonego w którymkolwiek z zastrz. od 1 do 3, znamienny tym, że nanosi się prekursor fazy aktywnej z roztworu chlorku rutenu (III) na nośnik będący roztworem stałym o strukturze typu fluorytu zawierającym jony cyrkonu $Zr/(Ce+Zr) = 5-25\%$ przy pH w zakresie od 6,5 do 9,5 otrzymanym z wykorzystaniem węglanu sodu, następnie odsącza się powstały osad i przemywa wodą destylowaną, po czym suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650 °C przez 2-5 godzin, a następnie opcjonalnie nanosi się na katalizator jony metali alkalicznych w postaci węglanów, po czym katalizator suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650 °C przez 0,5-3 godziny.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że pH reakcji wynosi od 7,5 do 8,5.
6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że jako jony metali alkalicznych stosuje jony sodu lub potasu.
7. Zastosowanie heterogenicznego katalizatora określonego którymkolwiek z zastrz. od 1 do 3 w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.
8. Zastosowanie według zastrz. 7 w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru od alkoholu do ketonu.
9. Zastosowanie według zastrz. 7 albo 8 w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu.

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR **P.442985**

Klasyfikacja zgłoszenia IPC: B01J23/46(2006.01), klasyfikacja CPC: B01J23/462, B01J2523/821, B01J2523/3712		
Poszukiwanie prowadzone w klasach: B01J		
Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: epoquenet, polskie bazy danych, espacenet, depatisnet,		
Kategoria Dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	(https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337314005918) , Shaoxia Yang et al."Catalytic wet air oxidation of succinic acid over Ru and Pt catalysts supported on Ce _x Zr _{1-x} O ₂ mixed oxides" <u>Applied Catalysis B: Environmental</u> Volume 165, April 2015, Pages 1-9	1-9
T	(https://www.mdpi.com/1996-1073/16/4/1743) Vadim A. Borisov et al "Ceria-Zirconia-Supported Ruthenium Catalysts for Hydrogen Production by Ammonia Decomposition" <i>Energies</i> 2023 , 16(4), 1743;	1-9
A	(https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/RA/C6RA18016G) Han et al "Heterogeneous zirconia-supported ruthenium catalyst for highly selective hydrogenation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to 2,5-bis(hydroxymethyl)furans in various: N - alcohol solvents" RSC Advances, issue 96, 2016	1-9
A	(https://www.derpharmachemica.com/pharmachemica/catalytic-aspects-of-ceria-zirconia-solid-solution-partii-an-overview-on-recent-developments-in-the-heterogeneous-cataly.pdf) Pudukudy et al "Catalytic aspects of ceria zirconia solid solution: Part-II An overview on recent developments in the heterogeneous catalytic applications of metal loaded ceria-zirconia solid solution", Der Pharma Chemica, 2014, 6(1):224-240	1-9

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
 E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
 L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
 O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
 P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
 T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
 X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
 Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
 & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał: Marina Suchodolska data 22.08.2023r.

podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia	
Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o wersję zastrzeżeń patentowych z dnia 29.11.2022r.	