

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji gliceryny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji gliceryny, zwłaszcza koncentratów odpadowej gliceryny, otrzymywanej w procesach przemysłowych, w szczególności w procesie produkcji biodiesla.

Gliceryna jest cząsteczką stanowiącą ważny surowiec w produkcji związków pośrednich o wyższej wartości dodanej, takich jak na przykład akroleina, acetaldehyd, 1,2-propanodiol lub 1-hydroksyaceton [*Chem. Eng. J.* 168 (2011) 765–774]. Fakt stosowania do tego celu gliceryny wynika z ogólnodostępności oraz niskiego kosztu tego surowca. Duże ilości gliceryny powstają w wyniku produkcji biodiesla oraz w innych ważnych procesach przemysłowych. Istotnym problemem jest zagospodarowanie nadwyżek tego surowca oraz opracowanie technologii umożliwiających szybką utylizację odpadów glicerynowych do produktów będących użytecznymi chemikaliami wykorzystywanymi do dalszych syntez.

Interesującym sposobem utylizacji gliceryny jest jej dehydratacja, w wyniku której powstaje produkt w postaci 1-hydroksyacetonu (acetolu). Związek ten posiada szeroką gamę zastosowań, między innymi stanowi środek redukujący w procesie barwienia kotłowego w przemyśle włókienniczym [*Textile Praxis International* (1989) 737], może być również zastosowany jako materiał wyjściowy w produkcji związków heterocyklicznych, jak również w procesach fermentacji do otrzymywania R-(-)-1,2-propanodiolu [*DE 3830253*]. Ponadto, 1-hydroksyaceton posiada interesujące właściwości chelatujące i rozpuszczalnikowe. Z powodzeniem może zastąpić tradycyjne środki redukujące zawierające siarkę, w celu zmniejszenia zawartości siarki w szkodliwych dla środowiska ściekach.

Na skalę przemysłową 1-hydroksyaceton otrzymuje się między innymi z 1,2-propanodiolu, poprzez utlenianie [*Chem. Eng. News* 43 (1965)] lub poprzez odwodornienie [*DE 2313957*]. Ze względów ekonomicznych związek ten otrzymywany

jest też z gliceryny w procesie dehydratacji w temperaturze 430-450 °C [*Liebig Annals of chemistry*, 335 (1904) 209-223]. Glicerynę powoli (250g/16h) przepuszcza się przez ogrzewaną rurę wypełnioną pumeksem. W wyniku procesów wtórnych powstaje dużo grafitu i brązowego destylatu, 1-hydroksyaceton, woda, formaldehyd, acetaldehyd, akroleina, w mieszaninie znajdują się ponadto resztki nieprzereagowanego glicerolu i inne substancje. Całkowita konwersja układu wynosi 73%, natomiast wydajność otrzymywania 1-hydroksyacetonu wynosi około 7,5%. Słabą stroną wskazanych rozwiązań jest długi czas prowadzenia reakcji, wysokotemperaturowy charakter prowadzenia dehydratacji oraz znaczna ilość niepożądanych produktów ubocznych. Ponadto rozdział mieszaniny powstających substancji jest procesem kosztownym.

Znane są również metody biotechnologicznego wytwarzania 1-hydroksyacetonu z węgla i prostych substancji organicznych, proces ten jest jednak skomplikowany, kosztowny i niepraktyczny, a powstające produkty stanowią mieszaninę kilku związków chemicznych [WO 2008116849].

Opisano również sposób wytwarzania 1-hydroksyacetonu bezpośrednio z rozcieńczonych roztworów odpadowej gliceryny, z zastosowaniem katalizatora miedziowego na chromicie (Cu chromit r0203T). Katalizator w postaci tabletek umieszczono w reaktorze przepływowym i wysuszono przepuszczając przez złożę 1.0% mieszanek wodoru w azocie w temperaturze 150 – 200 °C. Następnie katalizator ogrzewano w strumieniu azotu (0,5 Nm³ / h) do temperatury 260 °C. Wodny roztwór glicerolu 310 mL (80,0% wag.) przeprowadzono do fazy gazowej w podgrzewaczu i podano na złożę katalizatora (LHSV 0,25 h⁻¹). Zebrany wyciek zawierał w % wag.: glicerynę (13,5%), 1-hydroksyaceton (30,1%), propan (4,0%), niezidentyfikowane produkty (12,7%), oraz składniki rozpuszczalne w wodzie (5,7%) i wodę (34%) [WO 1993005006]. Pomimo niewątpliwej zalety tego typu rozwiązania, wynikającej z obniżenia temperatury poniżej 300 °C, wadą dyskwalifikującą tę metodę do aplikacji w wielkoskalowej produkcji przemysłowej jest niska selektywność procesu otrzymywania 1-hydroksyacetonu (30,1%). Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi ok. 26% czyniąc metodę nieekonomiczną.

Dehydratacja gliceryny do 1-hydroksyacetonu może być przeprowadzona na różnych katalizatorach. W literaturze przedmiotu często spotyka się rozwiązania oparte głównie na zastosowaniu heteropolikwasów, zeolitów oraz tlenków metali (W, Zn, Cr, Zr, Cu, Nb) [*Chem. Eng. J.* 168 (2011) 765–774; *J. Catal.* 258 (2008) 71–82; *Appl. Catal., A*

477 (2014) 147–156; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 395 (2014) 486–493; *Catal. Today* 226 (2014) 167–175; *RSC Adv.* 4 (2014) 4619]. Selektywności otrzymywanego 1-hydroksyacetonu stanowią 10 - 30%, natomiast konwersja gliceryny nie przekracza 30 - 40%. Tlenki metali posiadają małą odporność na dezaktywację, co stanowi wciąż główną wadę w stosowaniu tych katalizatorów w reakcjach dehydratacji gliceryny [*Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527–549].

Opisano również reakcję dehydratacji gliceryny z zastosowaniem katalizatora α -Al₂O₃ przeprowadzoną dla 20% wag. wodnego roztworu glicerolu. Według tego rozwiązania katalizator poddaje się uprzednio działaniu 20% kwasu fosforowego przez 1 godzinę. Mieszaninę reakcyjną pompuje się z szybkością 40 ml/h do odparowywacza rozgrzanego do temperatury 300 °C, a następnie strumień gazu przepuszcza się bezpośrednio przez złożę katalizatora w 300 °C. Uzyskuje się 70,5% wydajność do akroleiny oraz około 10% do 1-hydroksyacetonu, resztę mieszaniny stanowi nieprzereagowana gliceryna. Katalizator nie wykazuje utraty aktywności po upływie ponad 60 godzin pracy [US 5387720]. W przypadku tego rozwiązania pomimo dobrych parametrów prowadzenia procesu dehydratacji gliceryny, otrzymuje się głównie akroleinę, natomiast 1-hydroksyaceton jedynie jako produkt uboczny z niską 10% wydajnością.

Reakcję dehydratacji gliceryny do 1-hydroksyacetonu można również prowadzić w pirydynie z zastosowaniem katalizatorów metalicznych, na przykład miedzi [*Catal. Commun.* 11 (2010) 620–623, WO 2011138643]. Reakcję prowadzi się w autoklawie (ciśnienie ambidentne) w temperaturze 220 °C mieszając 20% wag. gliceryny stosując 80 g 2-propanolu jako rozpuszczalnik. Katalizator o składzie 50% Cu + Cr; 30% Al; 20% Zn dodaje się do mieszaniny reakcyjnej w ilości 0,01 g/ml prowadząc reakcję przez 5 h. Całkowita konwersja gliceryny wynosi 32% przy 100% selektywności, co stanowi 32% wydajność otrzymywania 1-hydroksyacetonu. Zasadniczą niedogodnością takiego rozwiązania jest nadmierne osadzanie się depozytu węglowego, spiekanie ziaren materiału bądź wmywanie z powierzchni katalizatora cząstek aktywnych w środowisku reakcji [*J. Catal.* 275 (2010) 108–166].

Celem twórców wynalazku stało się opracowanie sposobu umożliwiającego po pierwsze skuteczne otrzymywanie 1-hydroksyacetonu jako produktu głównego w procesie dehydratacji gliceryny, a po drugie jednoczesna utylizacja gliceryny, zwłaszcza będącej nadmiarowym produktem odpadowym procesów przemysłowych.

Istotę wynalazku stanowi sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji gliceryny, zwłaszcza koncentratów odpadowej gliceryny, otrzymywanej w procesach przemysłowych, polegający na tym, że do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny w postaci nanocząstek złota, o wielkości poniżej 15 nm, korzystnie poniżej 6 nm, w ilości od 0,01 do 10 %, korzystnie 1,0 % lub 1,5%, osadzonych na krzemionce otrzymanej metodą zol-żelową, o wielkości ziaren poniżej 4 μm , korzystnie poniżej 1000 nm lub na jednym z metali wybranym spośród Fe, Cu, Ni, występującym w postaci ziaren o wielkości $\leq 100 \mu\text{m}$ lub innych większych form, na przykład drutu, siatki lub innego elementu stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, w ilości od 99,99 do 90 %, po czym przez znajdujące się w reaktorze złożo katalizatora przepuszcza się gaz inertny, korzystnie azot, o czystości co najmniej technicznej, korzystnie 99,99%, wraz z gliceryną lub jej wodnym roztworem o zawartości gliceryny mieszczącej się w przedziale 5,0 - 99,5 %wag. (1.0 mol/L – 13.5 mol/L), przeprowadzonymi w stan pary, a następnie prowadzi się reakcję dehydratacji gliceryny lub jej wodnego roztworu w temperaturze od 200 do 600 °C, korzystnie od 290 do 400 °C, zależnie od ilości nanozłota na nośniku, z szybkością przepływu gazu inertnego od 0,01 do 50,0 ml/min, korzystnie 0,3-25 ml/min, w czasie od 0,0001 do 10 sekund, korzystnie poniżej 0,07 sekundy. W efekcie otrzymuje się produkt główny w postaci 1-hydroksyacetonu oraz produkty uboczne, zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalii (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-ol oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksan).

Korzystnie, jako katalizator heterogeniczny osadzony na nośniku stosuje się katalizator otrzymany sposobem znanym ze zgłoszenia patentowego P.405268 lub P.405270.

Korzystnie, jako nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się krzemionkę zol-żelową o zawartości co najmniej 99,9% SiO_2 , oraz $< 0,5\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $< 0,5\% \text{P}_2\text{O}_5$, $< 0,08\% \text{CaO}$, $< 0,004\% \text{Fe}$, $< 0,002\% \text{Cr}$ $< 0,001\% \text{Ni}$.

Korzystnie, jako nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się krzemionkę zol-żelową o powierzchni właściwej $266,1 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się miedź o rozmiarach ziaren poniżej 100 μm , o zawartości co najmniej 99,9% Cu, oraz $< 0,004\% \text{SiO}_2$, $< 0,3\% \text{P}$, $< 0,07\% \text{Ca}$ oraz powierzchni właściwej $93,7 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się, nikiel o zawartości co najmniej 99,9% Ni, oraz < 1,7% Fe, < 0,2% SiO₂, < 2,7% Ca, < 0,31% Cu, < 0,28% P, < 0,18% Cr, < 0,08% Zn < 0,044% Mn oraz powierzchni właściwej $116,32 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się żelazo o zawartości co najmniej 99,9% Fe, oraz < 0,17% Ca, < 0,11% Ti, < 0,08% V, < 0,07% SiO₂, < 0,05% Ni, < 0,016% Cu oraz powierzchni właściwej $141,9 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$.

Najkorzystniej, reakcję dehydratacji gliceryny do 1-hydroksyacetonu prowadzi się w temp. 300 °C, z zastosowaniem jako nanokatalizatora 1,0% Au/Cu.

W sposobie według wynalazku jako materiał wyjściowy zastosować można nanokatalizator Au/SiO₂ otrzymywany znaną metodą, opisaną w publikacji [*J. Catal.*, 295 (2012) 15–21], z którego wytworzyć można nanokatalizatory Au/Cu, Au/Ni, Au/Fe.

Niewątpliwą zaletą nanokatalizatorów Au/SiO₂ i/lub Au/Cu i/lub Au/Ni i/lub Au/Fe zastosowanych w sposobie według wynalazku jest możliwość wielokrotnego użycia, niski koszt regeneracji (regeneracja w atmosferze utleniającej w temperaturze prowadzenia procesu) oraz długi czas życia nanokatalizatora. W porównaniu do wcześniej opisanych metod katalitycznych, zaletą zastosowanego w wynalazku nanokatalizatora Au na nośnikach SiO₂-, Ni-, Cu-, Fe- jest niska temperatura i bardzo krótki czas prowadzenia procesu oraz niewielka zawartość nanozłota na nośniku. Ponadto nanocząsteczki złota osadzone na powierzchniach metalicznych Ni-, Cu-, Fe- bądź SiO₂- zapewniają większe powierzchnie zewnętrzne i skracają dystans dyfuzji w kanałach cząstek, ułatwiając w ten sposób dostęp do miejsc aktywnych, jednocześnie ograniczając dezaktywację termiczną. Zasadniczą zaletą stosowania wynalazku jest zwiększona selektywność otrzymywania związków chemicznych, między innymi 1-hydroksyacetonu oraz kilku produktów ubocznych. Proponowane rozwiązanie ograniczyło również problem spiekania cząstek materiału nośnika i osadzania depozytu węglowego, w wyniku obniżenia temperatury prowadzenia procesu dehydratacji, co możliwe było dzięki zastosowaniu dodatku nanozłota.

Użyty w sposobie według wynalazku nanokatalizator może być poddawany regeneracji w atmosferze utleniającej, w temperaturze prowadzenia procesu, korzystnie powyżej 300°C, a następnie wykorzystany powtórnie w procesie.

Przykłady nanokatalizatorów wykorzystywanych w sposobie według wynalazku zostały przedstawione w przykładach 1 i 2, natomiast sam sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu stanowiący istotę wynalazku został bliżej wyjaśniony na przykładach 3-8.

Przykład 1.

Nanokatalizator 1.5 % Au_{np}/SiO₂.

Nanokatalizator wskazany w niniejszym przykładzie otrzymano znanym sposobem, w którym 800 ml bezwodnego etanolu, 135 ml 25%-owego wodnego roztworu amoniaku oraz 78 ml wody dejonizowanej poddano intensywnemu mieszaniu w czasie 10 minut, po czym kontynuując mieszanie dodano 60 ml ortokrzemianu tetraetylu a następnie mieszano przez kolejne 3 godziny w temperaturze pokojowej. Zawiesinę krzemionki koloidalnej odwirowano a następnie umieszczono w łaźni ultradźwiękowej dodając 21 ml wody dejonizowanej i intensywnie mieszano przez 90 minut. Roztwór zawierający prekursor złota (1,41 g 30% kwasu chlorozłotowego) w dejonizowanej wodzie (8 ml) dodano kroplami do zawiesiny krzemionki (otrzymanej jak wyżej) i mieszano w łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut. Następnie suszono w temperaturze 60-90 °C przez około 12 godzin w ciemności, utarto, przesiano i zredukowano w piecu, w atmosferze wodoru, w temperaturze 500 °C przez 4 godziny.

Przykład 2.

Nanokatalizatory: 1.0% Au_{np}/Cu i/lub 1.0% Au_{np}/Fe i/lub 1.0% Au_{np}/Ni.

Nanokatalizatory wskazane w niniejszym przykładzie otrzymano znanym sposobem, w którym 99,0 części proszku miedzi i/lub żelaza i/lub niklu o rozmiarach ziarna <50 μm oraz 66,7 części proszku zawierającego 1,5% złota z przykładu 1 o rozmiarach ziaren poniżej 10 nm naniesionego na amorficzną krzemionkę o średnicy 500 do 1200 nm otrzymaną metodą zol-żelową zawieszono w 1000 częściach mieszaniny wody i etanolu (9:1) przy użyciu mieszadła mechanicznego oraz myjki ultradźwiękowej w czasie 10 minut. Kontynuując mieszanie, do zawiesiny dodano 2000 części 40% wodnego roztworu NaOH i kontynuowano mieszanie przez 8 godzin. Mieszaninę pozostawiono w celu sedymentacji, a następnie supernatant zlano z nad osadu, po czym osad przemyto mieszaniną wody i etanolu w stosunku 9:1 (10x3000 części) powtarzając proces sedymentacji i dekantacji. Osad suszono w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem (1000 Pa) z wykorzystaniem wyparki rotacyjnej do stałej masy. Otrzymano

produkt zawierający 1,0% złota o wielkości ziaren poniżej 10 nm naniesionego na proszek miedzi i/lub żelaza i/lub niklu, o rozmiarach ziarna $<50 \mu\text{m}$.

Przykład 3.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji stężonych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1,0% $\text{Au}_{\text{np}}/\text{Cu}$ otrzymanego według przykładu 2.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5 \text{ mm}$, przy obciążeniu $11330 \text{ kg/h kg}_{\text{met}}$. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 2 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,0% na nośniku stanowiącym miedź w ilości 200 mg. Następnie stężoną glicerynę (13,6 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do $300 \text{ }^\circ\text{C}$ złożo katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,07 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0304 – 0,0357 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 70,2% oraz inne produkty uboczne (29,8%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalu (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia związku, to jest $145\text{-}146 \text{ }^\circ\text{C}$. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 44,4%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 63,2%.

Przykład 4.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji stężonych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1,0% $\text{Au}_{\text{np}}/\text{Fe}$ otrzymanego według przykładu 2.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5 \text{ mm}$, przy obciążeniu $11330 \text{ kg/h kg}_{\text{met}}$. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 2 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,0% na nośniku stanowiącym żelazo w ilości 200 mg. Następnie stężoną glicerynę (13,6 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do

fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do 400 °C złożę katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,07 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0351 – 0,0412 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 23,1% oraz inne produkty uboczne (76,9%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalu (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia związku, to jest 145-146 °C. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 10,0%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 43,1%.

Przykład 5.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji stężonych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1.0% Au_{np}/Ni otrzymanego według przykładu 2.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5$ mm, przy obciążeniu 11330 kg/h kg_{met}. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 2 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,0% na nośniku stanowiącym nikiel w ilości 200 mg. Następnie stężoną glicerynę (13,6 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do 300 °C złożę katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,07 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0316 – 0,0371 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 39,3% oraz inne produkty uboczne (60,7%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalu (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia

związku, to jest 145-146 °C. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 3,2%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 8,2%.

Przykład 6.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji stężonych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1.5% Au_{np}/SiO₂ otrzymanego według przykładu 1.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5$ mm, przy obciążeniu 11330 kg/h kg_{met}. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 1 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,5% na nośniku stanowiącym krzemionkę w ilości 200 mg. Następnie stężoną glicerynę (13,6 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do 300 °C złożo katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,07 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0585 – 0,0687 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 55,9% oraz inne produkty uboczne (44,1%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetałów (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia związku, to jest 145-146 °C. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 2,5%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 4,5%.

Przykład 7.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji rozcieńczonych wodnych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1.0% Au_{np}/Cu otrzymanego według przykładu 2.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5$ mm, przy obciążeniu 11330 kg/h kg_{met}. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 2 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,0% na nośniku stanowiącym miedź w ilości

200 mg. Następnie rozcieńczony wodny roztwór gliceryny (1,0 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do 250 °C złożę katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,07 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0304 – 0,0391 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 71,8% oraz inne produkty uboczne (28,2%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalu (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz 2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia związku, to jest 145-146 °C. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 18,8%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 26,2%.

Przykład 8.

Sposób otrzymywania 1-hydroksyacetonu w reakcji dehydratacji rozcieńczonych wodnych roztworów gliceryny, z użyciem nanokatalizatora 1.5% Au_{np}/SiO₂ otrzymanego według przykładu 1.

Reakcję prowadzi się w kwarcowym reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora $\Theta = 7,5$ mm, przy obciążeniu 11330 kg/h kg_{met}. Do reaktora przepływowego wprowadza się katalizator heterogeniczny otrzymany według przykładu 1 w postaci nanocząstek złota o zawartości około 1,5% na nośniku stanowiącym krzemionkę w ilości 200 mg. Następnie rozcieńczony wodny roztwór gliceryny (1,0 mol/L) w ilości 10 mL przeprowadza się do fazy gazowej w podgrzewaczu i podaje się z szybkością 0,3 mL/min w strumieniu gazu inertnego (preferencyjnie azotu), o czystości co najmniej technicznej, na rozgrzane do 400 °C złożę katalizatora, utrzymując temperaturę złoża przez cały czas prowadzenia reakcji. Reakcję dehydratacji gliceryny w fazie gazowej prowadzi się w czasie poniżej 0,08 sek., tak aby czas kontaktu par substratu ze złożem katalizatora mieścił się w granicach 0,0584 – 0,0752 sek. W efekcie otrzymuje się jako produkt główny 1-hydroksyaceton z selektywnością rzędu 50,0% oraz inne produkty uboczne (50,0%), zwłaszcza 1,2-propanodiol i/lub aceton i/lub acetaldehyd i/lub kwas akrylowy i/lub akroleinę i/lub śladowe ilości cyklicznych acetalu (2-metylo-[1,3]-dioksano-5-olu oraz

2,5-dimetylo-[1,3]-dioksanu). Wydzielanie czystego 1-hydroksyacetonu z mieszaniny poreakcyjnej dokonuje się na drodze destylacji frakcyjnej w temperaturze wrzenia związku, to jest 145-146 °C. Całkowita wydajność otrzymywania acetolu wynosi 2,2%, natomiast stopień konwersji układu dla przedstawionych warunków wynosi 4,3%.

Analizę jakościową produktów otrzymanych w przykładach 3-8 wykonuje się w oparciu o technikę spektroskopową ^1H , ^{13}C NMR w ciężkiej wodzie oraz dodatkowo technikami pomocniczymi 2D COSY, TOCSY, HMQC. Do ilościowego oznaczania produktów reakcji zastosowano standardową procedurę wzorca zewnętrznego (NMR Coaxial Small Volume NMR Insert Tubes ARMAR Chemicals) stosując hydrochinon jako substancję referencyjną. Widma rejestrowano na spektrometrze Bruker Avance 400 lub 500 z TMS jako wzorcem wewnętrznym (400 MHz, ^1H , 101 MHz ^{13}C lub 500 MHz ^1H , 126 MHz ^{13}C) w temperaturze pokojowej. Sygnał rozpuszczalnika wygaszano za pomocą komendy zgppwg (pulse-90).

Zastosowanie nanokatalizatora i warunków procesowych według wynalazku umożliwia praktyczne wykorzystanie rozwiązania w przemyśle, dzięki długiej żywotności aktywnego katalizatora, bardzo krótkiego czasu reakcji oraz wysokiej selektywności otrzymywania 1-hydroksyacetonu.

Wszystkie badania przeprowadzone dla katalizatorów (1.5 % $\text{Au}_{\text{np}}/\text{SiO}_2$ i/lub 1.0% $\text{Au}_{\text{np}}/\text{Cu}$ i/lub 1.0% $\text{Au}_{\text{np}}/\text{Fe}$ i/lub 1.0% $\text{Au}_{\text{np}}/\text{Ni}$) z przykładów 3-8 przedstawiono w formie schematu pokazanego na fig. 1 oraz wykresu pokazanego na fig. 2. Dotyczą one całkowitej konwersji układu oraz selektywności dehydratacji stężonych roztworów gliceryny (13.6 mol/L) do 1-hydroksyacetonu. Poszczególne skróty na fig. 1 oznaczają: K – stopień konwersji układu, S – selektywność powstawania 1-hydroksyacetonu, W – wydajność powstawania 1-hydroksyacetonu. Natomiast na fig. 2 zilustrowano wykres zależności konwersji gliceryny w funkcji temperatury dla nanokatalizatorów 1.0 % Au/Fe (■), 1.0% Au/Ni (▲), 1.0% Au/Cu (●) oraz 1.5% Au/SiO_2 (◆), na którym linie przerywane opisują selektywność powstawania 1-hydroksyacetonu, linia przerywana (x) – całkowity stopień konwersji dla ślepej próbki, dla następujących warunków reakcji: 200 mg nanokatalizatora (20.0 – 30.0 $\mu\text{mol Au}$), 300 – 400 °C, czas kontaktu ze złożem katalizatora poniżej 0.08 sekundy, szybkość przepływu azotu 0.3 ml/min.

Uniwersytet Śląski
w Katowicach

RZECZNIK PATENTOWY
Uniwersytetu Śląskiego
Mariusz Grzesiczak
mgr Mariusz Grzesiczak
Koordynator Biura Rzeczników Patentowych

PROFESOR
dr hab. Andrzej Świątek
Andrzej Świątek
prof. dr hab. Andrzej Świątek