

Sposób katalitycznej syntezy glikolu propylenowego z gliceryny oraz katalizator do realizacji tego sposobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej syntezy glikolu propylenowego z gliceryny oraz katalizator do realizacji tego sposobu.

Glikol propylenowy stanowi nietoksyczną, lepka, bezbarwną ciecz o nieograniczonej mieszalności z wodą, acetonem i chloroformem. Najczęściej cząsteczka występuje w postaci mieszaniny racemicznej, posiada centrum stereogeniczne i może występować w postaci enancjomeru R lub S. Z uwagi na bardzo niską toksyczność brak mutagenności i rakotwórczości powoli zastępuje glikol etylenowy w wielu dziedzinach nauki i techniki. Przykładowo dawka śmiertelna glikolu propylenowego (LD50) obliczona dla myszy, królika, świnki morskiej to średnio około 20 g / kg masy ciała, w przypadku człowieka przyjmuje się wartość około 1 kg / 50 kg masy ciała. Długotrwały kontakt z 1,2-propoanodolem nie jest szkodliwy, natomiast wystawienie na opary może spowodować podrażnienie oczu oraz górnych dróg oddechowych w skrajnych przypadkach z zapaleniem spojówek włącznie. Objawy znikają samoczynnie po ustaniu kontaktu [Final Report on the Safety Assessment of Propylene Glycol and Polypropylene Glycols, Int. J. Toxicol., 13 (1994) 437 - 491].

Główne obszary zastosowań dla glikolu propylenowego to: artykuły spożywcze (konserwant E1520 lub emulgator składnik barwników i aromatów), medycyna i farmacja (składnik kremów kosmetycznych), przemysł tytoniowy (jeden ze składników e-papierosów), przemysł chemiczny (chłodziwa, prasy hydrauliczne, płyny zapobiegające zamarzaniu). Glikol propylenowy stosuje się w nienasyconych żywicach poliestrowych, plastyfikatorach, glikol tripropylenowy stosuje się w poliuretanach i akrylach [C.J. Sullivan, A. Kuenz, K.D. Vorlop, Propanediols, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (2018): Wiley-VCH]. Nienasycone żywice poliestrowe pozostają największym zastosowaniem końcowym glikolu propylenowego na świecie, zwłaszcza w Europie Środkowej i Wschodniej oraz w Chinach. W 2013 r. ten segment rynkowy stanowił 38% konsumpcji w największych regionach świata. Nienasycone żywice poliestrowe konsumowane są głównie w przemyśle budowlanym, morskim i transporcie, w krajach, dla których gospodarka w tych obszarach jest główną siłą napędową [IHS Markit, Propylene Glycols, Chemical Economics Handbook, 2020].

Glikol propylenowy może być otrzymywany z powodzeniem z kilku materiałów wyjściowych: gliceryny, propylenu lub tlenku propylenu. Przemysłowy glikol propylenowy do celów spożywczych wytwarzany jest poprzez uwodnienie tlenku propylenu. W praktyce przemysłowej stosuje się wysokotemperaturowe procesy katalityczne lub niekatalityczne [C.J. Sullivan, A. Kuenz, K.D. Vorlop, Propanediols, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim (2018): Wiley-VCH]. Przykładowo w metodzie niekatalitycznej wymagana jest temperatura w zakresie 200-220°C. W metodach katalitycznych zakres temperatur jest nieco niższy i mieści się w zakresie 150-180°C i prowadzony jest najczęściej w obecności żywicy jonowymiennej lub małej ilości kwasu siarkowego bądź zasady [A. Chauvel, G. Lefebvre, Petrochemical Processes. Volume 2: Major Oxygenated, Chlorinated and Nitrated Derivatives, Editions Technip., (1989) str. 26]. Produkty końcowe zawierają około 20% glikolu propylenowego, 1,5% glikolu dipropylenowego i niewielkie ilości innych glikoli polipropylenowych [M. Wiesmann, Propylenglykol – Ashland und Cargill bilden Joint Venture, Vogel-Media, Process, 2007].

Znane jest rozwiązanie obejmujące selektywną konwersję gliceryny do 1,2-propanodiolu w obecności katalizatora Pd/Fe₂O₃, w atmosferze obojętnej. Wodór niezbędny do reakcji hydrogenolizy pochodzi z odwodornienia rozpuszczalnika (2-propanol lub etanol), efekt redukcji promowany i podtrzymywany jest przez pallad samo redukujący się "in situ" w obecności alkoholi. Reakcję prowadzono w temp. 180°C, w czasie 4-24 godziny, selektywność syntezy 1,2-propanodiolu 73-94%. Pozostałe produkty to głównie 1-hydroksyaceton, 1-propanol i glikol etylenowy [M. G. Musolino, L. A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen, Green Chem., 11 (2009) 1511–1513].

Z opisu patentowego WO 2012/125276 A2 znana jest również metoda otrzymywania biobójczego glikolu propylenowego i etylenowego z gliceryny poprzez czterokolumnową destylację z innymi składnikami (głównie diole do C₄). Wynalazek dotyczy też sposobu zapobiegania i usuwania szkodliwych epoksydów, które mogą powstawać w reakcji wodoru z biomasą. Katalizatorem stosowanym w procesie jest Re/Ni w obecności kwasu siarkowego oraz wodoru, temp. prowadzenia reakcji 50-80°C. Wydajność syntezy glikolu propylenowego z 40%obj. gliceryny w czasie 19-64 godzin wynosiła 65,85%, natomiast stopień konwersji gliceryny 85,85% a selektywność syntezy glikolu propylenowego 92,84%.

Ujawniono również katalizator na bazie nanocząstek miedzi, wytworzony z hydrotalcytu Cu-AlOx, dający doskonałą wydajność syntezy 1,2-propanodiolu (98%)

w procesie hydrogenolizy gliceryny. Katalizator Cu/AlO_x wykazuje również wysoką odporność wobec spiekania podczas reakcji hydrogenolizy i może być wielokrotnie stosowany bez znacznej utraty aktywności i selektywności. Warunki reakcji: temp. reakcji 180°C, ciśnienie wodoru 1 MPa (autoklaw), czas 2-6 godzin, reakcję prowadzono w obecności 1,4-dioksanu [T. Mizugaki, R. Arundhathi, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol Using Heterogeneous Copper Nanoparticle Catalyst Derived from Cu–Al Hydrotalcite, 7 (2013) 729-731].

W literaturze opisano również bimetaliczny katalizator Ru-Cu/bentonit. Bentonit został zmodyfikowany za pomocą funkcjonalizowanej cieczy jonowej, to jest mleczanu 1,1,3,3-tetrametyloguanidyniowego (TMGL) w celu poprawy wydajności katalizatora. Uwodornienie wodnego roztworu gliceryny prowadzono z immobilizowanym katalizatorem Ru-Cu w temperaturach 190-240°C pod ciśnieniem 2,5-10 MPa. W 230°C przy ciśnieniu 8 MPa uzyskano 100% konwersję gliceryny z 85% selektywnością syntezy do 1,2-propanodiolu. Konwersja gliceryny i selektywność względem 1,2-propanodiolu nie uległa zmniejszeniu po 5-krotnym użyciu katalizatora [T. Jiang, Y. Zhou, S. Liang, H. Liua, B. Han, Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids, Green Chem., 11 (2009) 1000–1006].

Z opisu patentowego WO2007099161 A1 znany jest również inny wynalazek dotyczący sposobu wytwarzania 1,2-propanodiolu na skalę przemysłową, w którym materiał z produkcji biodiesla zawierający glicerynę o zawartości 80 %wag., poddano uwodornieniu w strumieniu gazowego wodoru w temperaturze 100 do 320°C pod ciśnieniem od 100 do 325 bar. Katalizatorem reakcji był nikiel Raneya zawierający co najmniej 35% wagowych miedzi, w formie tlenowej i/lub elementarnej, w przeliczeniu na całkowity ciężar katalizatora. W rozwiązaniu zastrzeżono również, iż nośnik może zawierać co najmniej 35% Cu w postaci utlenionej lub w formie elementarnej lub w kombinacji z innym metalem wybrany spośród La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co Cu, Zn, Zr Cu, Cr, Ca Cu, Cr, Cu, Al, Mn, Zr. W efekcie otrzymano konwersję gliceryny na poziomie 81-100% z selektywnością 92,5-99% oraz wydajnością 81-98,5%.

Z opisu patentowego US20100022807 A1 znane jest rozwiązanie, które obejmuje jednoetapowy katalityczny proces produkcji niższych alkoholi, takich jak metanol, etanol, glikol etylenowy i 1,2-propanodiol z gliceryny w środowisku wodnym. Katalizator zawiera metal wybrany spośród metali przejściowych grupy VIII, korzystnie platyny, ich stopów oraz mikroporowatego nośnika, korzystnie zeolitu typu faujasytowego. Proces konwersji gliceryny

jest procesem jednorazowym, który nie wymaga dodatku wodoru, obejmujący poddanie mieszaniny reakcyjnej wody i glicerolu do ogrzewania w obecności niejednorodnego katalizatora zawierającego metal na mikroporowatym nośniku i do ustalenia mieszaniny reakcyjnej w ilościach wystarczających do wywołania lub do sterowania katalitycznym uwodornianiem. W efekcie otrzymano konwersję gliceryny na poziomie 90% z selektywnością i wydajnością syntezy glikolu propylenowego odpowiednio 59% oraz 53%.

W opisie patentowym US7586016 B2 ujawniono sposób wytwarzania glikolu 1,2-propylenowego z gliceryny. W metodzie tej katalizator $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$ umieszcza się w reaktorze ze złożem stałym, do reaktora wprowadza się roztwór gliceryny oraz wodór. Reakcję prowadzi się w zakresie temperatur 170-200°C, z ciśnieniem w zakresie 1,0-5,0 MPa, po 12 godzinach uzyskując konwersję gliceryny na poziomie 50% oraz jako produkt finalny glikol propylenowy. Katalizator stosowany w tym wynalazku może utrzymywać wysoką selektywność (około 97%) dla docelowego produktu przez co najmniej 500 godzin. W katalizatorze $\text{CuO-CeO}_2\text{-SiO}_2$, zawartość procentowa w CuO wynosi od 30 do 70% wagowych, a zawartość procentowa w masie CeO_2 wynosi 3-15% wagowych. Rozpuszczalnik w roztworze gliceryny jest wybrany z grupy obejmującej metanol, wodę, lub mieszaninę metanolu i wody.

W literaturze patentowej [US8492597 B2] opisano też sposób wytwarzania glikolu propylenowego z oczyszczonej gliceryny (90-99,5%). Reakcję hydrogenolizy, prowadzi się w jednym reaktorze w określonych warunkach temperatury (160-450°C), ciśnienia (5 kgf/cm² do 50 kgf/cm²) oraz prędkości przepływu (5000-20000 h⁻¹), a wyciek z reaktora ze stałym złożem katalizatora (Cr/Cu lub Ni/AlOx) kieruje się do kolejnych etapów procesu, które obejmują rozdzielanie i oczyszczanie. W konsekwencji uzyskuje się konwersję gliceryny powyżej 95% i selektywność dla glikolu propylenowego większą niż 90%.

Ujawniono również rozwiązanie polegające na ciągłej produkcji glikolu propylenowego z gliceryny o pH około 10. Proces realizowano poprzez przepuszczenie strumienia surowej gliceryny przez złożę katalizatora CoPdRe lub NiRe na ekstrudowanym węglu aktywnym (NORIT[®] ROX 0.8) w temp. 160-190°C pod ciśnieniem 100-140 Bar. Produkt kierowano do separatora w celu oddzielenia od wodoru i glikolu propylenowego, a następnie poddano dalszym procesom oczyszczania na kolumnie frakcjonującej, uzyskując w rezultacie konwersję gliceryny na poziomie 90-96% z selektywnością syntezy glikolu propylenowego w zakresie 88,5-92,5%. Finalna czystość glikolu propylenowego po operacjach oczyszczania wynosiła około 99,5%. Proces realizowano w oparciu o glicerynę

otrzymaną z hydrolizy tłuszczów z godzinową prędkością objętościową gliceryny $LHSV = 0,1-5,0 \text{ h}^{-1}$, a stosunek molowy ilości wodoru do gliceryny wynosił 2:20 [opis patentowy US8101807B2].

Natomiast w opisie patentowym EP2540692A2 ujawniono rozwiązanie dotyczące wytwarzania glikolu propylenowego z gliceryny w reakcji hydrogenolizy w syntezie jednoetapowej w tym samym reaktorze. Jako katalizator reakcji opisano chromit miedzi ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$). Katalizator przed procesem aktywowany jest wodorem pod ciśnieniem w zakresie $5-50 \text{ kfg/cm}^2$. Do reaktora wprowadza się oczyszczoną glicerynę techniczną o zawartości gliceryny 90-99,9 %wag. z prędkością przestrzenną $0,5 \text{ h}^{-1}$ względem gliceryny, a temperatura pracy wynosi $160-260^\circ\text{C}$ (korzystnie 225°C). Stosunek molowy gliceryny do wodoru wynosi odpowiednio 10:120 mol. W rezultacie otrzymano konwersję gliceryny na poziomie 99% z selektywnością syntezy glikolu propylenowego 89,5%.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie katalizatora w postaci metalicznego nanomateriału kompozytowego, który umożliwi poprawę ekonomii pracy katalizatora w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację trudności procesowych poprzez prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszej temperaturze pod ambidentnym ciśnieniem gazów. Istotnym elementem nowości proponowanego rozwiązania jest ograniczenie spiekania ziaren i odkładania zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora poprzez synergistyczne oddziaływanie kombinacji metali Au : Re : Pd lub Pt jednocześnie pozwalające na samooczyszczanie powierzchni katalizatora. W porównaniu do znanych rozwiązań katalizator na bazie nanocząstek złota pozwala na ilościową konwersję gliceryny do glikolu propylenowego już w temp. 150°C . Ponadto zawartość nanometali aktywnych (Re oraz Pd lub Pt) od 1%wag. do 10%wag. oraz preferencyjnie Au stanowiącego główny metal aktywny na nośniku Ni lub Fe lub Cu i/lub ich tlenkach pozwala na ograniczenie kosztów produkcji oraz otwiera drogę do komercjalizacji wynalazku na szerszą skalę.

W rozwiązaniu według niniejszego wynalazku przedstawiono wyniki badań dotyczących nanometalicznego materiału kompozytowego do zastosowań w procesie niskotemperaturowej hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego, składającego się z nanocząstek Au i/lub Pd i/lub Pt i/lub Re pasywowanych ich tlenkami osadzonych na nośniku stanowiącym Ni lub Fe lub Cu i/lub ich tlenki.

Istotę wynalazku stanowi sposób katalitycznej syntezy glikolu propylenowego z gliceryny polegający na tym, że do reaktora ciśnieniowego wprowadza się glicerynę lub jej wodny roztwór o zawartości gliceryny mieszczącej się w przedziale od 50,0 do 99,5 %obj., korzystnie 80 %obj., oraz katalizator heterogeniczny w postaci nośnika katalitycznego z naniesioną na nim fazą aktywną, przy czym jako nośnik katalityczny stosuje się jeden z metali wybranych spośród: miedź, nikiel, żelazo lub tlenek któregoś z tych metali, natomiast fazę aktywną stanowią nanocząstki złota o wielkości poniżej 100 nm, korzystnie poniżej 15 nm, najkorzystniej z przewagą nanocząstek o wielkości ≤ 8 nm, a zawartość nanocząstek fazy aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01 do 10 %wag., korzystnie od 1,0 do 2,0%wag., przy czym stosunek masowy katalizatora do gliceryny/wodnego roztworu gliceryny mieści się w zakresie od 1:100 do 1:10000, korzystnie 1:1000, po czym do reaktora wprowadza się wodór i prowadzi się reakcję hydrogenolizy gliceryny lub jej wodnego roztworu, w taki sposób, że reagenty intensywnie mieszają się w temperaturze od 150 do 250°C, korzystnie 180°C, w czasie od 1 do 120 minut, korzystnie od 45 do 60 minut, przy zachowaniu ciśnienia od 0,1 MPa do 1 MPa, korzystnie 0,5 MPa, otrzymując w efekcie produkt główny w postaci glikolu propylenowego oraz produkty uboczne w postaci 1-hydroksyacetonu i/lub produktów kondensacji aldolowej ketonu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nośnik w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze ≤ 150 μm .

Alternatywnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nośnik w postaci elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza w postaci drutu lub siatki lub piany metalicznej.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się miedź o rozmiarach ziaren poniżej 100 μm i powierzchni właściwej $93,7 \pm 40$ m^2/g , w której skład oprócz Cu wchodzi: SiO_2 w ilości $< 0,004\%$, P w ilości $< 0,3\%$ oraz Ca w ilości $< 0,07\%$.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się nikiel o powierzchni właściwej $116,32 \pm 40$ m^2/g , w którego skład oprócz Ni wchodzi: Fe w ilości $< 1,7\%$, SiO_2 w ilości $< 0,2\%$, Ca w ilości $< 2,7\%$, Cu w ilości $< 0,31\%$, P w ilości $< 0,28\%$, Cr w ilości $< 0,18\%$, Zn w ilości $< 0,08\%$ oraz Mn w ilości $< 0,044\%$.

Korzystnie, jako metal stanowiący nośnik katalizatora heterogenicznego stosuje się żelazo o powierzchni właściwej $141,9 \pm 40$ m^2/g , w którego skład oprócz Fe wchodzi:

Ca w ilości < 0,17%, Ti w ilości < 0,11%, V w ilości < 0,08%, SiO₂ w ilości < 0,07%, Ni w ilości < 0,05%, Cu w ilości < 0,016%.

Korzystnie, stosuje się katalizator heterogeniczny, w którym w skład fazy aktywnej oprócz nanocząstek złota wchodzi również nanocząstki palladu lub renu lub platyny, o wielkości poniżej 100 nm, korzystnie dla renu poniżej 6 nm, dla palladu poniżej 15 nm, dla platyny poniżej 9 nm, przy czym warianty z domieszkami obejmują:

- wariant Au : Re w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:0,1,
- wariant Au : Pd w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:1,
- wariant Au : Pt w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:1,
- wariant Au : Pd : Re w stosunku molowym od 0,5:0,5:1 do 1:1:0,1,
- wariant Au : Pt : Re w stosunku molowym od 0,5:0,5:1 do 1:1:0,1.

Korzystnie, reakcję hydrogenolizy prowadzi się mieszając składniki z prędkością umożliwiającą równomierną dyspersję ciepła we wnętrzu reaktora, najkorzystniej mieszając składniki z prędkością od 150 do 1200 obr./min., najkorzystniej 500 obr./min.

Najkorzystniej, jako katalizator heterogeniczny stosuje się katalizator w postaci nośnika katalitycznego z naniesioną na nim fazą aktywną, gdzie jako nośnik katalityczny stosuje się nośnik niklowy w postaci proszku lub drutu lub siatki, natomiast fazę aktywną stanowią nanocząstki złota o wielkości poniżej 100 nm, z przewagą cząstek o wielkości ≤ 8 nm, w proporcjach wagowych 1% wag. Au – 99% wag. Ni, a reakcję hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w temp. 180°C w czasie 60 minut, pod ciśnieniem 0,5 MPa, mieszając składniki z prędkością 500 obr./min.

Korzystnie, po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego przygotowuje się układ do kolejnego cyklu, w taki sposób, że katalizator poddaje się regeneracji polegającej na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, poprzez przepuszczenie przez złożo katalizatora strumienia wodoru w czasie od 7 do 60 minut, korzystnie 10 minut, w temperaturze powyżej 80°C, korzystnie w temperaturze 200°C.

Istotę wynalazku stanowi również katalizator do katalitycznej syntezy glikolu propylenowego z gliceryny charakteryzujący się tym, że ma postać nośnika katalitycznego z naniesioną na nim fazą aktywną, gdzie jako nośnik katalityczny stosuje się jeden z metali wybranych spośród: miedź, nikiel, żelazo lub tlenek któregoś z tych metali, natomiast fazę aktywną stanowią nanocząstki złota o wielkości poniżej 100 nm, korzystnie poniżej 15 nm, najkorzystniej z przewagą nanocząstek o wielkości ≤ 8 nm, a zawartość nanocząstek fazy

aktywnej na powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01 do 10 %wag., korzystnie od 1,0 do 2,0%wag.

Korzystnie, nośnik ma postać proszku o ziarnach w rozmiarze $\leq 150 \mu\text{m}$.

Alternatywnie, nośnik ma postać elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu, siatki lub piany metalicznej.

Korzystnie, nośnik katalizatora heterogenicznego wykonany jest z miedzi o rozmiarach ziaren poniżej $100 \mu\text{m}$ i powierzchni właściwej $93,7 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$, w której skład oprócz Cu wchodzi: SiO_2 w ilości $< 0,004\%$, P w ilości $< 0,3\%$ oraz Ca w ilości $< 0,07\%$.

Korzystnie, nośnik katalizatora heterogenicznego wykonany jest z niklu o powierzchni właściwej $116,32 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$, w którego skład oprócz Ni wchodzi: Fe w ilości $< 1,7\%$, SiO_2 w ilości $< 0,2\%$, Ca w ilości $< 2,7\%$, Cu w ilości $< 0,31\%$, P w ilości $< 0,28\%$, Cr w ilości $< 0,18\%$, Zn w ilości $< 0,08\%$ oraz Mn w ilości $< 0,044\%$.

Korzystnie, nośnik katalizatora heterogenicznego wykonany jest z żelaza o powierzchni właściwej $141,9 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$, w którego skład oprócz Fe wchodzi: Ca w ilości $< 0,17\%$, Ti w ilości $< 0,11\%$, V w ilości $< 0,08\%$, SiO_2 w ilości $< 0,07\%$, Ni w ilości $< 0,05\%$, Cu w ilości $< 0,016\%$.

Korzystnie, oprócz nanocząstek złota w skład fazy aktywnej katalizatora heterogenicznego wchodzi nanocząstki palladu lub renu lub platyny, o wielkości poniżej 100 nm , korzystnie dla renu poniżej 6 nm , dla palladu poniżej 15 nm , dla platyny poniżej 9 nm , przy czym warianty z domieszkami obejmują:

- wariant Au : Re w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:0,1,
- wariant Au : Pd w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:1,
- wariant Au : Pt w stosunku molowym od 1:0,5 do 1:1,
- wariant Au : Pd : Re w stosunku molowym od 0,5:0,5:1 do 1:1:0,1,
- wariant Au : Pt : Re w stosunku molowym od 0,5:0,5:1 do 1:1:0,1.

Najkorzystniej, katalizator ma postać nośnika katalitycznego z naniesioną na nim fazą aktywną, gdzie jako nośnik katalityczny stosuje się nośnik niklowy w postaci proszku lub drutu lub siatki, natomiast fazę aktywną stanowią nanocząstki złota o wielkości poniżej 100 nm , z przewagą cząstek o wielkości $\leq 8 \text{ nm}$, w proporcjach wagowych 1%wag. Au – 99%wag. Ni.

Wykazano, że taki układ katalityczny może katalizować ww. reakcje z selektywnością do 98%.

Podstawowymi zaletami rozwiązania według wynalazku są:

- obniżenie energochłonności procesu hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego, co wynika z możliwości prowadzenia reakcji w relatywnie niskich temperaturach w odniesieniu do obecnie stosowanych rozwiązań, co przekłada się na redukcję kosztów inwestycyjnych, większe bezpieczeństwo realizacji ww. procesu – dotyczy to zwłaszcza katalizatorów na bazie wyłącznie nanocząstek Au ;
- katalizatory z nanocząstkami Au na powierzchni nośników metalicznych zmniejszają pękanie materiału i ograniczają tworzenie wielkocząsteczkowych polikondensatów na powierzchni katalizatora;
- ograniczenie spiekania ziaren i odkładania zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora poprzez synergistyczne oddziaływanie kombinacji metali Au : Pd i/lub Pt : Re : Ni i/lub ich tlenków jednocześnie pozwalające na samooczyszczanie powierzchni katalizatora;
- ograniczenie zawartości nanometali aktywnych (Au, Re, Pd i/lub Pt) preferencyjnie do 1% na nośniku Ni, Fe, Cu i/lub ich tlenkach umożliwia ograniczenie kosztów produkcji funkcjonalnych katalizatorów oraz otwiera drogę do komercjalizacji wynalazku na szerszą skalę;
- niskie koszty i łatwość regeneracji katalizatora bez konieczności usuwania go z reaktora, poprzez przepalenie złoża katalizatora wodorem, proces może być realizowany w sposób automatyczny na podstawie osiągniętych stopni konwersji mierzonych w gazach opuszczających reaktor katalityczny;
- możliwość ponownego i wielokrotnego wykorzystania katalizatora po przeprowadzeniu procesu regeneracji.

Przedmiot wynalazku przedstawiono bliżej w poniższych przykładach realizacji oraz w Tabeli 1 gdzie zaprezentowano wyniki analizy EDXRF składu jakościowego i ilościowego nanocząstek na powierzchni katalizatorów.

Przykład 1

Katalizator 1% Au/Cu w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au o wymiarach poniżej 100 nm, głównie 11 nm naniesionych na proszek Cu o wielkości ziaren 150 μm , przy czym nanocząstki Au stanowią 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Cu – 99% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa przez

1 godzinę w temperaturze 180°C mieszając z prędkością 1100 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 82,9%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 80,2% oraz 66,5%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 280°C przez 45 minut.

Przykład 2

Katalizator 2% AuPdRe (1:1:0,1)/Cu(CuO) w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au, Pd i Re (w stosunkach molowych odpowiednio 1:1:0,1) o wymiarach poniżej 100 nm, głównie 10 nm dla Au, 15 nm dla Pd oraz 6 nm dla Re naniesionych na proszek Cu(CuO) o wielkości ziaren 150 μ m, przy czym nanocząstki Au, Pd i Re stanowią łącznie 2% wag. złoża katalitycznego a proszek Cu(CuO) – 98% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,53 MPa przez 45 minut w temperaturze 210°C mieszając z prędkością 900 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 94,1%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 97,5% oraz 91,7%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 250°C przez 30 minut.

Przykład 3

Katalizator 1% Au/Ni w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora

wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au poniżej 100 nm, głównie 8 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Au stanowią 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 99% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,55 MPa przez 45 min w temperaturze 230°C mieszając z prędkością 800 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 98%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 98,1% oraz 96,1%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 200°C przez 10 minut.

Przykład 4

Katalizator 2% AuPdRe(0,5:0,5:1)/Ni(NiO) w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au, Pd i Re (w stosunkach molowych odpowiednio 0,5:0,5:1 poniżej 100 nm, głównie 12 nm dla Au, 10 nm dla Pd oraz 4 nm dla Re naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm i spieczony z siatką niklową, przy czym nanocząstki Au, Pd i Re stanowią 2% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) – 98% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa przez 1 godzinę w temperaturze 180°C mieszając z prędkością 1100 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 98,6%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 92,3% oraz 91%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 200°C przez 10 minut.

Przykład 5

Katalizator 1% Au/Fe w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au poniżej 100 nm, głównie 8 nm, naniesionych na proszek Fe o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Au stanowią 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Fe – 99% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,565 MPa przez 30 minut w temperaturze 240°C mieszając z prędkością 500 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 17,4%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 42,7% oraz 7,4%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 200°C przez 10 minut.

Przykład 6

Katalizator 2% AuPtRe(0,5:0,5:1)/Fe(Fe₃O₄) w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 200 g wodnego roztworu gliceryny 80% oraz 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au, Pt i Re (w stosunkach molowych odpowiednio 0,5:0,5:1) poniżej 100 nm, głównie 8 nm dla Au, 9 nm dla Pt oraz 5 nm dla Re naniesionych na proszek Fe(Fe₃O₄) o wielkości ziaren 50 μm i spieczony z drutem stalowym, przy czym nanocząstki Au, Pt i Re stanowią 2% wag. złoża katalitycznego a proszek Fe(Fe₃O₄) – 98% wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa przez 1 godzinę w temperaturze 180°C mieszając z prędkością 1100 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 16,0%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 44,6% oraz 7,1%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką GC-FID, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar 10 dm³/godz.

W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 200°C przez 10 minut.

Przykład 7

Katalizator 1% Au/Ni w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 100 g wodnego roztworu gliceryny 50% oraz 50 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au poniżej 100 nm, głównie 8 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 150 μ m, przy czym nanocząstki Au stanowią 1 %wag. złoża katalitycznego a proszek Ni – 99%wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,8 MPa przez 45 minut w temperaturze 200°C mieszając z prędkością 200 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 44,5%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 100% oraz 44,5%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką ¹H i ¹³C NMR oraz pomocniczo COSY i HMQC w D₂O. W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 80°C przez 70 minut.

Przykład 8

Katalizator 1% Au/Cu w procesie syntezy glikolu propylenowego z gliceryny.

Reakcję syntezy glikolu propylenowego z gliceryny poprzez hydrogenolizę gliceryny przeprowadzono w reaktorze ciśnieniowym ze stałym złożem katalizatora. Do reaktora wprowadzono 100 g wodnego roztworu gliceryny 99,5% oraz 150 mg katalizatora w postaci nanocząstek Au o wymiarach poniżej 100 nm, głównie 11 nm naniesionych na proszek Cu o wielkości ziaren 50 μ m, przy czym nanocząstki Au stanowią 1%wag. złoża katalitycznego a proszek Cu – 99%wag. Reakcję prowadzono pod ciśnieniem wodoru 0,2 MPa przez 45 minut w temperaturze 150°C mieszając z prędkością 200 obr./min. W rezultacie stopień konwersji gliceryny (α) wyniósł 27%, selektywność i wydajność syntezy do glikolu propylenowego wynosiły odpowiednio 100% oraz 27%.

Analizę produktów hydrogenolizy gliceryny wykonano techniką ^1H i ^{13}C NMR oraz pomocniczo COSY i HMQC w D_2O . W trakcie 1-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Katalizator po każdym cyklu regenerowano wodorem w temp. 150°C przez 60 minut.