

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243075 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437058**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.22 BUP 34/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.19 WUP 25/2023**

(51) MKP:

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JAN WÓJCIK, Leśnica Opolska, PL
MAREK GŁÓWKA, Zabrze, PL
JERZY GARBACIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie Zdrój, PL
MARCIN MUSZYŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
ŁUKASZ KOTYRBA, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
ZBIGNIEW TOMIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
KRYSTYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
JÓZEF LACH, Kędzierzyn-Koźle, PL
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

Renata Fiszer, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania katalizatora procesu wytwarzania glikolu propylenowego

PL 243075 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora procesu wytwarzania glikolu propylenowego z gliceryny, mającego zastosowanie przede wszystkim jako surowiec do produkcji tworzyw sztucznych i jako składnik niezamarzających płynów eksploatacyjnych.

Rozwój produkcji biodiesla w ostatnich latach spowodował pojawienie się na rynku setek tysięcy ton otrzymywanej ubocznie gliceryny i drastyczny spadek jej ceny. W procesie transestryfikacji tłuszczu metanolem na 1 Mg wyprodukowanych estrów powstaje ubocznie około 0,1 Mg gliceryny (w przeliczeniu na glicerynę oczyszczoną). Jednak tylko część tej gliceryny jest rafinowana, a takiej jakości wymaga większość dotychczasowych zastosowań. Produkcja gliceryny syntetycznej stała się nieopłacalna. Gliceryna znajduje liczne zastosowania w wielu dziedzinach gospodarki, jednak jej zużycie w poszczególnych branżach jest małe i sumaryczne zapotrzebowanie na glicerynę nie jest zbyt duże. Gliceryna z produktu o znacznej wartości stała się tanim surowcem, który może być wykorzystany w wielu syntezach, które dotychczas nie były brane pod uwagę ze względów ekonomicznych. Najbardziej racjonalne wydaje się zagospodarowanie istniejącego nadmiaru gliceryny do potrzeb syntezy chemicznej produktów wielkotonażowych. Jednym z bardziej obiecujących kierunków jest uwodornienie gliceryny do glikolu propylenowego, który stosowany jest na znacznie większą skalę niż gliceryna, a jego cena jest znacznie wyższa. Takie rozwiązanie umożliwia zastąpienie gliceryną drogiego i deficytowego surowca do produkcji glikolu propylenowego pochodzenia petrochemicznego jakim jest propylen, z którego glikol uzyskiwany jest znanymi w praktyce przemysłowej metodami na drodze uwodnienia uzyskiwanego pośrednio półproduktu – tlenku propylenu.

W wynalazku WO 2011 00 9936 opisano sposób wytwarzania glikolu propylenowego przez uwodornienie surowca składającego się z glicerolu oraz minimum 40% rozpuszczalnika organicznego w obecności heterogenicznego katalizatora pod ciśnieniem minimum 50 bar. Jako katalizator do tego procesu stosuje się katalizatory typu Raneya, o wielkości cząstek 100–300 μm , w którym fazę aktywną stanowi miedź oraz promotory takie jak Zn, Mn, Mg, Ca, Cr na nośnikach takich jak tlenek glinu, tlenek krzemu, tlenek magnezu czy tlenek tytanu. Stosowany katalizator również używany jest do oczyszczania surowca z zanieczyszczeń, szczególnie siarki przez hydroodsiarczanie w temperaturze 100–160°C przy ciśnieniu 5 bar. Uzyskuje się 99% konwersji i 86% selektywności przy ciśnieniu 250 bar oraz składzie surowca 80% metanolu 18% glicerolu i 2% wody. W patencie brak opisu katalizatora heterogenicznego wytworzonego z pasty w postaci wytlóczek o średnicy minimum 1,6 mm.

Również WO 20010/0978 ujawnia sposób uwodornienia strumienia zawierającego glicerol do uzyskania glikolu propylenowego. Stosowany jest katalizator szkieletowy metaliczny zawierający minimum 80% miedzi oraz promotor z grupy metali przejściowych w szczególności chromu w ilości 0,5%–5% na glinowym nośniku. Katalizator zsyntezowany jest przy stałym pH równym 9. Proces może odbywać się na zarówno na złożu stacjonarnym, jak i w zawieszynie w zakresie temperatur 180–210°C i pod ciśnieniem wodoru w zakresie od 100 do 1000 psi najkorzystniej, 100–300 psi, przy stosunku molowym wodoru do glicerolu 100 : 1, i przy stosowaniu w roli surowca glicerolu o zawartości 20% wody. Uzyskano produkt z wydajnością w zakresie 60%–70%, Patent ten przedstawia heterogeniczny katalizator zawierający szkodliwy dla środowiska chrom jako składnik fazy aktywnej.

W patencie WO2014152472 opisano wytwarzanie glikolu propylenowego poprzez hydrogenolizę wodnego roztworu glicerolu zawierającego minimum 30% wody, a korzystniej 40% wody, lub rozpuszczalnika organicznego. W celu oczyszczenia surowca z zanieczyszczeń nieorganicznych stosuje się membrany. Proces prowadzi się w fazie ciekłej na katalizatorach miedziowych typu Raneya (zawartość Cu 35–50%), zawierających niewielkie dodatki między innymi Cr, Mo, Co, Ni, Zn, oraz Al. Katalizator jest syntezowany metodami metalurgicznymi, a następnie aktywowany za pomocą roztworu alkalicznego w celu wymycia glinu ze struktury katalizatora. Proces prowadzi się z nadmiarem wodoru w zakresie 50 : 1 do 10 : 1 w stosunku do glicerolu, w temperaturze 260–320°C oraz ciśnieniu poniżej 60 bar, a najkorzystniej w zakresie 10–50 bar. W temperaturze 250°C i przy ciśnieniu wodoru 40 bar uzyskano 100% konwersji i około 70% selektywności względem glikolu propylenowego, stosując jako surowiec wodny roztwór glicerolu o stężeniu glicerolu 50%. W patencie nie podano opisu wytlóczek o średnicy minimum 1,6 mm z żelowanej pasty wytworzonej z tlenowodorku glinu (AlOOH). Opisany katalizator nie pozwala na uzyskanie wysokiej selektywności uwodornienia gliceryny do glikolu propylenowego na poziomie 70%. Opis nie przedstawia stosowania surowca zawierającego 50% gliceryny.

Patent WO201510003 przedstawia proces rozdziału mieszaniny po hydrogenolizie polioli. W mieszaninie tej może być zarówno glicerol, a także sześciowęglowe cukry, sześciowęglowe alkohole cukrowe, pięciowęglowy cukier, pięciowęglowy alkohol cukrowy, mleczany, kwas mlekowy, oraz inne alkohole cukrowe. Surowiec zawiera odpowiedni polioli z solą sodową. Niniejszy wynalazek opiera się na rozdziale mieszaniny poreakcyjnej z nieprzereagowanego glicerolu i jego zawrót do procesu. Brak jest opisu metody syntezy katalizatora oraz warunków prowadzenia procesu.

Opis WO2008012244 dotyczy procesu otrzymywania glikolu propylenowego z glicerolu w fazie gazowej, przy zminimalizowanym użyciu wodoru przez częściowy jego zawrót. Stosunek wodoru glicerolu mieści się w przedziale od 200 : 1 do 1100 : 1. W procesie wykorzystuje się katalizator na złożu nieruchomym; katalizator oparty jest na miedzi w różnej postaci takiej jak miedź i tlenek glinu / mangan czy chromit miedzi, a także katalizator oparty na kobaltie oraz katalizator niklowy. Reakcja hydrogenolizy prowadzona jest w zakresie temperatur od 205–240°C w układzie strefowym reaktora, zaś ciśnienie wynosi od 5 do 40 bar. Proces zawiera od 3 do 9 stref odparowania, w których glicerol jest odparowywany w temperaturze 180–240 °C. Uzyskuje konwersję glicerolu minimum 80%.

Patent WO2018093596 przedstawia otrzymywanie 1,2-propandiolu przez hydrogenolizę surowca zawierającą praktycznie bezwodny glicerol (ilość wody do 3% wagowych), w tym glicerol nawrotowy wraz z 1,2-propandiolem w roli rozpuszczalnika. Katalizatorem tego procesu jest heterogeniczny komercyjny katalizator Raney'a firmy W.R. Grace & Co. Proces prowadzi się w temperaturze w zakresie od 215 do 250°C i pod ciśnieniem wodoru 130 bar. W patencie nie podano uzyskanych konwersji ani selektywności, tylko czystość otrzymanego produktu, która wynosi 99%.

Patent WO2010146117 dotyczy sposobu wytwarzania 1,2-propanodiolu z glicerolu. Proces prowadzi się w dwóch szeregowo połączonych reaktorach przepływowych, przy czym konwersja w pierwszym reaktorze wynosi minimum 80%. Proces można zarówno prowadzić w złożu stałym jak i w zawieszynie. W złożu stałym stosuje się temperaturę w zakresie 170–230°C, zaś korzystne ciśnienie wynosi 130–260 barów. Stosunek molowy wodoru do glicerolu wynosi od 1,1 : 1 do 100 : 1. Uzyskano 99% konwersji po przejściu surowca przez oba reaktory. Brak danych w patencie na temat uzyskanej selektywności.

Z polskiego patentu 222393 znana jest ekonomicznie korzystna produkcja glikolu propylenowego z gliceryny wobec katalizatora tlenkowego zawierającego nanokrystaliczną miedź Cu^0 , naniesioną na powierzchnię mieszaniny tlenków i wodorotlenków metali, który w postaci zawiesiny wprowadza się do reaktora przepływowego wraz z surowcem i wyprowadza sukcesywnie z produktami reakcji. Mieszanie reagentów realizuje się poprzez przepływ wodoru, który dostarczany jest z dołu reaktora w nadmiarze w stosunku do stechiometrii. Rozwiązanie takie umożliwia uzupełnianie katalizatora świeżymi porcjami, bez konieczności zatrzymywania pracy reaktora, lepszy kontakt reagentów z katalizatorem i zapewnia bardziej jednorodny rozkład temperatury w reaktorze.

Z patentu 214609 znany jest proces, w którym wodny roztwór gliceryny poddaje się uwodornieniu wobec heterogenicznego katalizatora, którego prekursorem jest malachit i/lub lazuryt miedziowo-cynkowo-magnezowy, zawierającego nanokrystaliczną miedź Cu^0 w ilości co najmniej 20 cg/g w przeliczeniu na składnik pierwiastkowy, naniesioną na powierzchnię mieszaniny tlenków i wodorotlenków co najmniej cynku, magnezu oraz glinu wobec katalizatora zasadowego pod ciśnieniem 4–20 MPa.

Z przedstawionego stanu wiedzy wynika, że istnieje bardzo dużo sposobów produkcji glikolu propylenowego z gliceryny, jednak obarczone są one szeregiem wad i z reguły cechują się one niską selektywnością oraz niskim stopniem przereagowania gliceryny. W niektórych procesach uwodornienia uzyskuje się bardzo wysokie stopnie przereagowania gliceryny i wysoką selektywność otrzymywanego glikolu, ale wymagane są wysokie wartości ciśnienia i temperatury konieczne do jej przebiegu, co związane jest z wysokimi nakładami inwestycyjnymi na budowę instalacji produkcyjnych, w których mogłyby znaleźć zastosowanie. Istnieje więc potrzeba opracowania procesów uwodornienia gliceryny do glikolu propylenowego, które byłyby tych wad pozbawione.

Celem wynalazku było opracowanie skutecznego, ekonomicznego i odpornego na działanie wody katalizatora pozwalającego na selektywne uwodornienie gliceryny do glikolu propylenowego.

Okazało się, że w przepływowym reaktorze możliwe jest otrzymywanie z wysoką wydajnością i selektywnością glikolu propylenowego z gliceryny w procesie hydrogenolizy prowadzonym wobec katalizatorów uzyskanych przez kalcynację żeluz powstającego w czasie intensywnego mieszania tlenowodorotlenku glinu (AIOOH), roztworem soli metali albo z roztworem kwasu nieorganicznego i wodorotlenku metali takich jak miedź, wapń, lantan, cynk, nikiel, kobalt, molibden, chrom, mangan.

Metoda wytwarzania katalizatora polega na zastosowaniu jako nośnika tlenowodorotlenku glinu (AIOOH). Aktywowany poprzez obniżenie pH tlenowodorotlenek glinu przechodzi w postać żelu, do którego dodawane są sole odpowiednich metali. Tak uzyskany żel poddawany jest procesowi wyłaczania a następnie stabilizacji w temperaturze 350–600°C. Metoda ta pozwala na uzyskanie wyjątkowo stabilnej fazy aktywnej, odpowiedzialnej za proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego.

Otrzymany katalizator jest odporny na działanie wody.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że tlenowodorotlenek glinu AIOOH intensywnie miesza się

- z wodnym roztworem soli kwasów nieorganicznych o stężeniu 1–15% wagowych,
- albo z wodnym roztworem kwasów nieorganicznych i wodorotlenków i/lub tlenów, i/lub soli kwasów nieorganicznych, metali takich jak miedź i/lub wapń, i/lub lantan, i/lub cynk, i/lub nikiel, i/lub kobalt, i/lub molibden, i/lub chrom, i/lub mangan o stężeniu 1–40% wagowych, w przeliczeniu na tlenki metali w gotowym katalizatorze, aż do uzyskania jednorodnego żelu, wyłacza się, suszy się i poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350–600°C.

Korzystnie jest, jeżeli jako kwas nieorganiczny stosuje się kwas azotowy.

Korzystnie jest, jeżeli proces wyłaczania prowadzi się za pomocą wyłaczarki ślimakowej.

Korzystnie jest, jeżeli suszenie temperaturze pokojowej prowadzi się początkowo przez co najmniej 1 godzinę, a następnie przez co najmniej godzinę w temperaturze 100–140°C.

Korzystnie jest, jeżeli kalcynację prowadzi się przez co najmniej 4 godziny w temperaturze 500–550°C.

Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się trwałym wiązaniem metali fazy aktywnej w postaci przestrzennej struktury $Al_2O_3 - CuO$ zapewniającym odporność na wymywanie metali fazy aktywnej, dzięki stabilizacji przez kalcynację w temperaturze 350–600°C.

W procesie hydrogenolizy nie dochodzi do stopniowego wypłukiwania fazy aktywnej. Faza aktywna naniesiona jest w całej objętości katalizatora, dzięki czemu nie występuje obniżenie aktywności katalizatora wskutek wymywanie jonów metali z jego powierzchni.

Przykład 1

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 60 g wody destylowanej z 26,75 g trójwodnego azotanu (V) miedzi (II) i z 6,1 g zasadowego węglanu cynku (II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyłaczarki dwuślimakowej 2 x 13 mm o głowicy 2,5 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wyłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 20 godzin a następnie przez 20 godzin w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 550°C przez 10 godzin.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 11,6 dm³ i o wymiarach rury 1410 x 114 mm wyposażony jest w kosz katalityczny o pojemności 9,7 dm³ i wymiarach 1135 x 106 wypełniony stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się ze strumieniem wodoru tłoczony przez kompresor obiegowy. Strumień wodoru składa się z wodoru nawrotowego oraz świeżego. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Złożę katalizatora pracuje przez 524 godziny w sposób ciągły. W zakresie temperatur 220–235°C, przy stosunku molowym wódor : gliceryna = 100 : 1, przy ciśnieniu 10 MPa uzyskuje się selektywność 90–92% i konwersję około 90%.

Przykład 2

40 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 28 g 15% wodnego roztworu kwasu azotowego (V) oraz 11,1 g trójwodnego wodorotlenku miedzi (II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyłaczarki jednoślimakowej o głowicy 1,6 mm, uzyskując w ten sposób katalizator w postaci wyłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 21 godzin a następnie przez 5 godzin w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym w temperaturze 550°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym

stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożo reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Złożo katalizatora pracuje przez 100 godzin w sposób ciągły. W zakresie temperatur 230–250°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 11 : 1, przy ciśnieniu 6–10 MPa uzyskuje się selektywność 79–90% i konwersję około 82–99%.

Przykład 3

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 37,5 g 1% wodnego roztworu kwasu azotowego (V), 7,8 g trójwodnym wodorotlenkiem miedzi (II) oraz z 2,5 g zasadowego węglanu cynku do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 25 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyłaczarki jednoślakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 18 godzin a następnie przez 4 godziny w temperaturze 125°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Złożo katalizatora pracuje przez 89 godzin w sposób ciągły. W zakresie temperatur 240–250°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 11 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 84–89 % i konwersję 90–99%.

Przykład 4

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 37,5 g 10% wodnego roztworu kwasu azotowego (V) i z 7,8 g trójwodnego wodorotlenku miedzi (II) oraz z 1,3 g wodorotlenku magnezu do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyłaczarki jednoślakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 26 godzin a następnie przez 4 godziny w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 600°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożo reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Złożo katalizatora pracuje w sposób przez ciągły 88 godzin.

W zakresie temperatur 230–260°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 11 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 76–95% i konwersję 94–99%.

Przykład 5

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 37,5 g 10% wodnego roztworu kwasu azotowego (V), z 7,8 g trójwodnego wodorotlenku miedzi (II) oraz z 1,0 g wodorotlenku lantanu (III) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyłaczarki jednoślakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek.

Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 19 godzin a następnie przez 5 godzin w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 350°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocą pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora

przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złożę katalizatora pracuje w sposób ciągły 71 godzin. W zakresie temperatur 230–250°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 11 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 82–91% i konwersję 70–94%.

Przykład 6

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 50 g 10% wodnego roztworu kwasu azotowego (V) z 7,8 g trójwodnego wodorotlenku miedzi (II) oraz z zasadowego węglanu cynku 5,6 g do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyciarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 25 h a następnie przez 4 godziny w temperaturze 120°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 500°C przez 8 godzin.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę poreakcyjną okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Katalizator pracuje w sposób ciągły przez 183 godziny. W zakresie temperatur 230–240°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 11–23 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 85–92% i konwersję 96–100%.

Przykład 7

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) miesza się z 6 g zasadowego węglanu cynku, z 60 g wody destylowanej oraz 26,75 g trójwodnego azotanu (V) miedzi (II). Następnie całość intensywnie miesza się do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyciarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 23 godziny a następnie przez 4 godziny w temperaturze 140°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 550°C przez 10 godzin.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9 : 1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Katalizator pracuje w sposób ciągły przez 1190 godzin. W zakresie temperatur 215–230°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 19–48 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 90–99% i konwersję 80–100%.

Przykład 8

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 50 g 2% wodnego roztworu kwasu azotowego (V) i z 5,0 g zasadowego węglanu miedzi (II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 20 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyciarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 18 godzin a następnie przez 4 godziny w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 550°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym

stałym złożem katalizatora. Przy pomocą pompy wysokociśnieniowej do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny i 1,4-dioksanu w proporcji wagowej jak 7 : 3. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny i 1,4-dioksanu łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złożę katalizatora pracuje w sposób przez ciągły 249 godzin. W zakresie temperatur 210–230°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 15 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 80–88 % i konwersję 99%.

Przykład 9

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 50 g wody destylowanej z 25 g trójwodnego azotanu (V) miedzi (II) i z 6,1 g zasadowego węgla cynku (II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wyciarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 22 godziny a następnie przez 4 godziny w temperaturze 140°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 550°C przez 4 godziny.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego. Proces prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z metanolem w proporcji wagowej jak 5 : 5 przy pomocą pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z metanolem łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę poreakcyjną okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór usuwa się poprzez zawór rozprężający z ostatniego separatora. Proces prowadzi się w sposób ciągły przez 360 godzin. W zakresie temperatur 220–230°C, przy stosunku molowym wodór : gliceryna = 57 : 1, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się selektywność 84–85% i konwersję 98–99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora procesu wytwarzania glikolu propylenowego **znamienny tym**, że tlenowodorotlenek glinu AlOOH intensywnie miesza się:
 - z wodnym roztworem soli kwasów nieorganicznych o stężeniu 1–15% wagowych,
 - albo z wodnym roztworem kwasów nieorganicznych i wodorotlenków i/lub tlenów, i/lub soli kwasów nieorganicznych, metali takich jak miedź i/lub wapń, i/lub lantan, i/lub cynk, i/lub nikiel, i/lub kobalt, i/lub molibden, i/lub chrom, i/lub mangan o stężeniu 1–40% wagowych, w przeliczeniu na tlenki metali w gotowym katalizatorze, aż do uzyskania jednorodnego żelu, wytłacza się, suszy się i poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350–600°C.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako kwas nieorganiczny stosuje się kwas azotowy.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces wytłaczania prowadzi się za pomocą wyciarki ślimakowej.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że suszenie w temperaturze pokojowej prowadzi się początkowo przez co najmniej 1 godzinę, a następnie przez co najmniej godzinę w temperaturze 100–140°C.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że kalcynację prowadzi się przez co najmniej 4 godziny w temperaturze 500–550°C.