

(12)

Patentschrift

(21)

Anmeldenummer:

A 50739/2019

(22)

Anmeldetag:

27.08.2019

(45)

Veröffentlicht am:

15.06.2021

(51)

Int. Cl.:

B01J 23/652

(2006.01)

B01J 23/42

(2006.01)

B01J 37/02

(2006.01)

(56)

Entgegenhaltungen:

CN 109647461 A

US 2013334099 A1

EP 2737943 A2

(73)

Patentinhaber:

OMV Downstream GmbH

1020 Wien (AT)

(72)

Erfinder:

Schöffl Paul Dipl.Ing. Dr.

1020 Wien (AT)

(74)

Vertreter:

SONN & PARTNER Patentanwälte

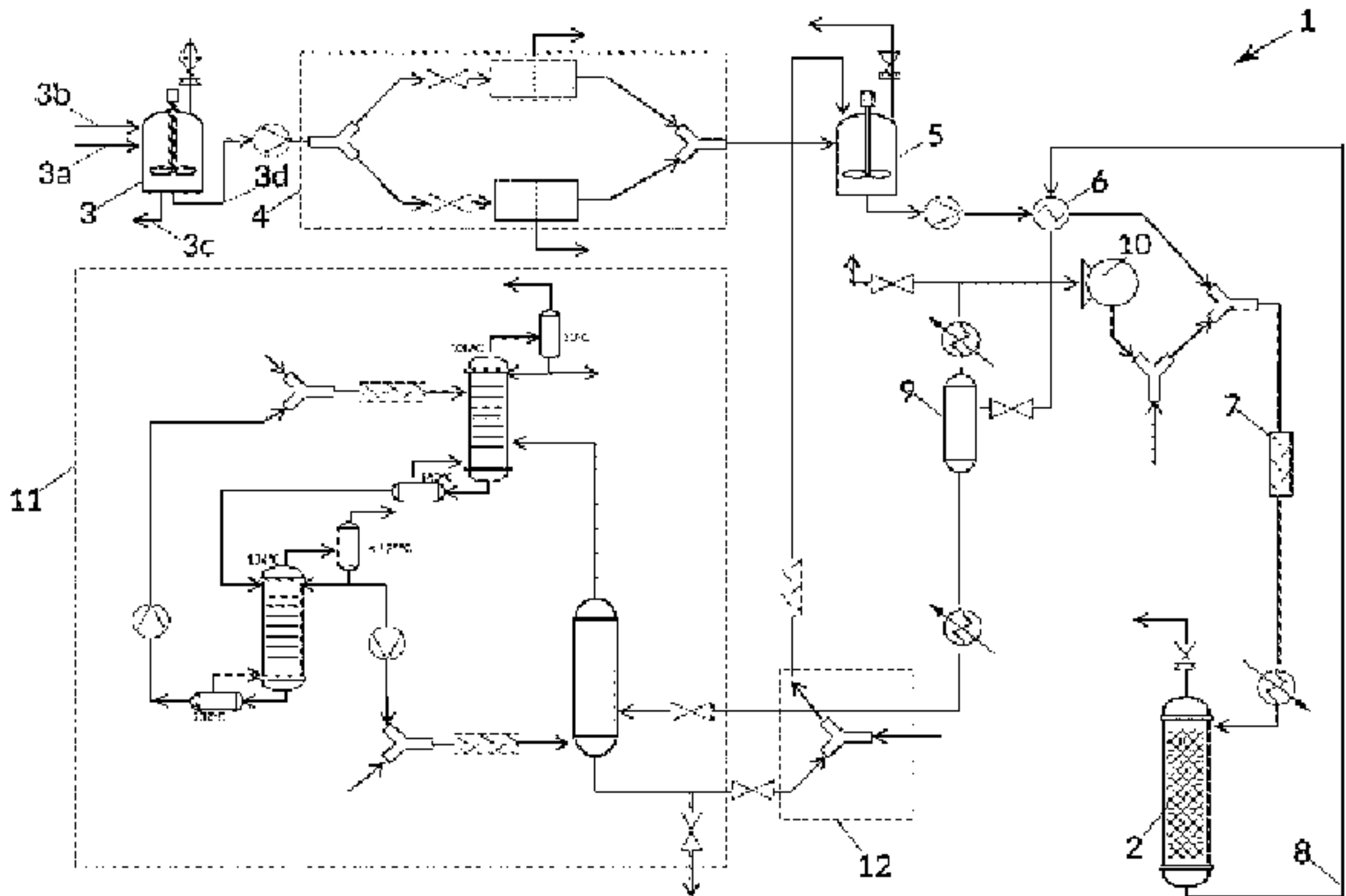
1010 Wien (AT)

(54)

Katalysator

(57)

Katalysator aufweisend eine Heteropolysäure, wobei das Substrat des Katalysators anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist, wobei die Heteropolysäure als korrespondierendes Lakunarium der ursprünglichen Keggin-Struktur vorliegt und dass das Substrat des Katalysators einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist. Weiters ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Katalysators. Weiters eine Vorrichtung und ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Katalysator aufweisend eine Heteropolysäure, wobei das Substrat des Katalysators anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist. Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor und eine Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor.

[0002] Heteropolysäuren sind als wiederverwendbarer Katalysator in chemischen Reaktionen bekannt. So ist als Beispiel einer homogenen Säurekatalyse die Hydrolyse von Propen in Propan-2-ol durch $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und als Beispiel einer heterogenen Säurekatalyse die Dehydration von Propan-2-ol in Propen und Methanol in Kohlenwasserstoffe durch $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bekannt. Insbesondere für auf der Keggin-Struktur basierende Heteropolysäuren ist bekannt, dass sie eine gute chemische Stabilität und hohe Säure- und Oxidationsfähigkeiten aufweisen. Keggin-Typ Heteropolysäuren gehören zur Klasse der Polyoxometalle.

[0003] Insbesondere für die Gewinnung bzw. Umwandlung von erneuerbar produzierten Brennstoffen werden besonders effiziente Katalysatoren benötigt. Die Nachfrage nach Energie und insbesondere Brennstoffen steigt seit langem aufgrund der Industrialisierung und Modernisierung. Aus diesem Grund wurde, beispielsweise von der Europäischen Union, eine Vielzahl an Richtlinien erlassen um den Ausstoß von Treibhausgasen durch fossile Brennstoffe zu reduzieren. Dabei werden fossile Brennstoffe teilweise durch erneuerbar produzierte Brennstoffe ersetzt. Dies wird beispielsweise in der EU durch die nunmehr novellierte Version der erneuerbaren Energien Richtlinie (RED II) geregelt, die vorschreibt, dass ein Anteil von 14 Energieprozent aus nachwachsenden Rohstoffen stammen muss. Ein weiteres Ziel ist die Beimengung von fortschrittlichen Biokraftstoffen (advanced biofuels) im Ausmaß von Energieprozent 0,2e% ab 2022, 1e% ab 2025 und 3,5e% 2030 zu Kraftstoffen im Transportsektor, wobei diese nur aus einer eingeschränkten Liste von Rohstoffen, welche in der Richtlinie festgelegt sind, hergestellt werden dürfen. Der Vorteil fortschrittlicher Biokraftstoffe ist, dass diese zu keinem direkten Wettbewerb mit der Nahrungsmittelproduktion und somit auch nur zu reduzierten indirekten Landnutzungsänderungen (ILUC) führen. Derzeit gibt es nur wenige kommerzielle Verfahren für die Produktion dieser Komponenten. Viele der Prozesse werden erst in kleinen Maßstäben getestet und daher sind Komponenten dieser Art teuer und nur schwer und in nicht ausreichender Menge zu erwerben.

[0004] Rohglycerin ist gemäß der Direktive der EU ein gelistetes Ausgangsmaterial. Aus der Biodieselproduktion fallen etwa 10 Gewichtsprozent Glycerin als Koppelprodukt in Form von Rohglycerin an. Rohglycerin ist prozessbedingt üblicherweise mit Natriumchlorid, Wasser, Methanol, Sulfaten, Monoglyceriden, Diglyceriden, Asche, unzureichend abgetrennten Fettrückständen und anderen Stoffen verunreinigt. Unter dem Begriff Rohglycerin im Sinne der Erfindung wird ein flüssiges Gemisch mit einem Glycerinanteil von wenigstens 60 Gew.-% verstanden, das zusätzlich auch einen Mineralstoffanteil, d.h. einen Anteil an Kationen wie Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium sowie Chlor und Phosphor, von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und einen Wasseranteil von mehr als 5 Gew.-% aufweist. U. a. auf Grund des günstigen Preises, der flüssigen Beschaffenheit und der guten Mengenverfügbarkeit hat Rohglycerin ein großes Potential signifikant zur Herstellung fortschrittlicher Biokraftstoffe beizutragen. Aus energetischer Sicht am vorteilhaftesten ist, aus Glycerin (Propan-1,2,3-triol) auf Grund der Stöchiometrie die entsprechenden Mono-Alkohole, d.h. 1-Propanol (n-Propanol) und/oder 2-Propanol (Isopropanol) zu produzieren. Zudem wird auf Grund der höheren Energiedichte fortschrittlicher Bio-Propanole als Beimischungskomponente verhältnismäßig weniger benötigt als bei fortschrittlichem Bio-Ethanol. Der vielversprechendste Ausgangsstoff zur Produktion von fortschrittlichen Bio-Propanolen ist Rohglycerin als Nebenprodukt der Biodieselherstellung.

[0005] Viele verschiedene Prozesse zur Umwandlung von Glycerin in hochwertige bzw. nützliche Chemikalien wurden bereits getestet und analysiert, wie die Oxidierung, die Veresterung und die Hydrogenolyse von Glycerin.

[0006] So zeigt die US 8,507,736 B2 ein Verfahren zur Erzeugung von kurzkettigen Alkoholen aus Glycerin, welches als Nebenprodukt der Biodieselproduktion erzeugt wird. Im Einzelnen kann der Produktstrom eine Mischung aus Ethanol, Methanol und Propanol umfassen, wobei Propanol mehr als 50 Prozent der Gesamtmasse der monohydrischen Alkohole im Produktstrom ausmacht. Die Verarbeitung kann in einem einzigen Reaktionsschritt erfolgen, der sowohl Dehydratation als auch Hydrierung umfasst. Der dabei eingesetzte Katalysator kann eine Mischung eines Dehydratationskatalysator und einem Hydrierungskatalysator sein, wobei ersterer Oxide von Wolfram und Zirkonium enthalten kann und letzterer ein Metall aus der Platingruppe enthalten kann. Die Reaktion in einem einzigen Schritt soll bei etwa 300 °C erfolgen.

[0007] Weiters offenbart die US 8,946,458 B2 eine Reihe von Katalysatoren und Verfahren und Reaktorsystemen zur Verarbeitung sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe. Als Einsatz wird insbesondere auf die Verwendung von Glycerin als Nebenprodukt aus der Biodieselproduktion hingewiesen. Die daraus gewonnenen Produkte umfassen unter anderem 1-Propanol und Aceton. Für die Reaktion wird ein heterogener Hydrodeoxygenierungskatalysator (HDO) verwendet, wobei eine Vielzahl an unterschiedlichen Katalysatoren beschrieben sind. Hinsichtlich der Dotierung wird erwähnt, dass ein bi-metallischer Katalysator mit Platin und Molybdän auf einem Wolfram-Zirkoniumträger verwendet werden kann. Als Reaktionstemperatur wird ein Bereich zwischen 100 °C und 300 °C bei einem Druck von umgerechnet zwischen 4 und 140 bar angegeben.

[0008] Die EP 2 016 037 B1 zeigt ein Verfahren zur Verarbeitung eines wässrigen Einsatzes, der auch Glycerin umfasst, in einem einzigen katalytischen Prozess und unter der Verwendung von in-situ erzeugtem Wasserstoff unter anderem zu Alkoholen, welche insbesondere Ethanol und Propanol umfassen. Als Katalysatorträger kann Silizium oder Zirkonium verwendet werden, welche mit Wolfram behandelt sein können. In diesem Zusammenhang wird erwähnt, dass die Verwendung von Oxiden unter anderem von Zirkonium bevorzugt verwendet wird. Der Katalysator kann außerdem ein Übergangsmetall, z.B. Platin oder Rhodium, enthalten. Das Verfahren läuft in zwei chemischen Schritten ab, für die unterschiedliche - allerdings überlappende - Temperaturbereiche von zwischen 80 °C und 400 °C bzw. zwischen 100 °C und 300 °C angegeben sind.

[0009] Die CN 101054339 D4 zeigt ein Verfahren zur Verarbeitung von dem Biodiesel-Nebenprodukt Glycerin zu n-Propanol in einem kontinuierlichem Prozess mit einem Festbettkatalysator mit mehreren Rohren. Als Katalysatorträger wird u. a. ZrO₂ verwendet, wobei u. a. Wolfram, Rhodium, Molybdän und Platin als aktive Komponenten zur Anwendung kommen. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 180 und 360 °C.

[0010] Weitere Verfahren sind beispielsweise in US 8,075,642 B2 und DE 10 2008 026 583 A1 offenbart.

[0011] Alle derzeit verfügbaren Verfahren weisen allerdings einen oder mehrere essenzielle Nachteile auf. So ist es üblicherweise nur möglich, raffiniertes Glycerin, aber nicht Rohglycerin oder verunreinigtes Glycerin direkt zu verarbeiten. Um aus Rohglycerin raffiniertes Glycerin zu erhalten, müssen Verunreinigungen entfernt werden, wobei allerdings nicht jedes produzierte Glycerin zu raffiniertem Glycerin weiterverarbeitet werden kann. Häufig wird als einziger Reinigungsschritt Methanol aus dem Rohglycerin zurückgewonnen. Aufgrund des ausfallenden umfangreichen Reinigungsprozesses ist Rohglycerin weit günstiger als raffiniertes Glycerin. Insbesondere sind keine Katalysatoren oder Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren bekannt, die diese Anforderungen zufriedenstellend erfüllen, wodurch ein kontinuierlicher Betrieb verhindert wird. So können sich bei den Techniken des Stands der Technik beispielsweise Salze oder Schwefel auf dem Katalysator ablagern und dessen Wirkung somit mindern. Weiters sind alle Verfahren komplex, haben eine geringe Selektivität oder einen geringen Umsatz und/oder sind teuer durchzuführen.

[0012] Es besteht somit der Bedarf, einen Katalysator mit verbesserter chemischer Stabilität und verbesserter Katalysefähigkeit, insbesondere saurer Katalyse, bereitzustellen. Ein Ziel der Erfindung ist es, einen solchen Katalysator bereitzustellen. Ein Ziel ist weiters, die vorhandenen katalytisch aktiven Verbindungen am Substrat des Katalysators zu immobilisieren, um zu vermeiden, dass diese häufig leicht wasserlöslichen katalytisch aktiven Substanzen im Laufe der Katalyse

herausgelöst werden. Dabei soll die Katalysefähigkeit möglichst hoch sein. Insbesondere sollen die bei der Herstellung von Biokraftstoffen oben angeführten Nachteile behoben werden, und im Konkreten ein Verfahren und eine Vorrichtung sowie einen Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zu schaffen, mit dem sowohl der Umsatz von Glycerin als auch die Selektivität zum Produkt Propanol hoch ausfallen. Weiters ist es ein Ziel, Rohglycerin ohne aufwendige Vorreinigung oder Aufbereitung zu einem Treibstoff oder einer zumischbaren Treibstoffkomponente weiterzuverarbeiten. Weiters soll es möglich sein, die für den Katalysator vorgeschlagenen Verfahren vom Labor auf die Großanlage in ausreichender Dimensionierung zu übertragen, d.h. dass es entsprechendes Upscaling erlauben sollte. Weiters sollen Bedingungen erreicht werden, unter denen die Produktion von Nebenprodukten, wie beispielsweise Dimerisationsprodukten und Ketonen, limitiert wird.

[0013] Dies wird erzielt durch einen Katalysator wie eingangs angeführt, wobei die Heteropolysäure als korrespondierendes Lakunaron der ursprünglichen Keggin-Struktur vorliegt und dass das Substrat des Katalysators einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist.

[0014] Weiters wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, das Verfahren umfassend die Schritte:

- Vorsehen eines Substrats des Katalysators, wobei das Substrat einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist und das Substrat anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist,
- Imprägnieren des Substrats mit einer Heteropolysäure in wässriger Lösung, wobei der pH-Wert bei der Imprägnierung größer 4 ist.

[0015] Ebenso wird dies erzielt durch ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor, wobei ein Katalysator wie hierin beschrieben verwendet wird und eine Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor, wobei die Vorrichtung einen Katalysator wie hierin beschrieben aufweist.

[0016] Im Normalfall entstehen aus den Heteropolysäuren, bspw. Silicowolframat (Silicowolframsäure) oder Phosphorwolframat (Phosphorwolframsäure) in wässriger Lösung Keggin-Strukturen. Diese Keggin-Strukturen sind Heteropolyanionen, welche drei Protonen koordinieren können. Durch die erwähnte Einstellung des pH-Werts in wässriger Lösung entstehen Fehlstellen im Heteropolyanion durch die Zugabe von Basen, bspw.:



Diese sogenannten Lakunarstrukturen können statt drei Protonen sieben Protonen koordinieren, wodurch die Säurestärke und somit die aktiven Zentren für die Dehydratisierungsreaktion, d.h. auch die Effektivität des Katalysators insgesamt, erhöht werden. Durch die Wahl des erwähnten Porendurchmessers können diese Keggin- bzw. Keggin-Lakunar-Strukturen besonders gut im Substrat eingelagert werden. Somit wird ein Katalysator mit möglichst guter Effektivität, d.h. insbesondere hoher Säurestärke und hoher Anzahl an aktiven Zentren, bereitgestellt werden, der gleichzeitig eine hohe chemische Stabilität aufweist. Die Keggin- und Keggin-Lakunar-Struktur von Heteropolysäuren ist bspw. im Paper „Lacunar Keggin Heteropolyacid Salts: Soluble, Solid and Solid-Supported Catalysts“ von Coronel et al., Journal of Cluster Science (2018) 29:195-205, beschrieben.

[0017] Durch die Verwendung eines solchen Katalysators in einem Verfahren bzw. einer Vorrichtung zur Umwandlung von einer Stoffmischung enthaltend Glycerin in Propanole kann bspw. ein doppelt so hoher Durchsatz bei gleichbleibender Konversionsrate von Glycerin sowie Yield zu Propanolen erreicht werden.

[0018] Untersuchungen haben gezeigt, dass durch diese Herstellungsmethode und durch diese Auswahl eines Substrates mit solchen Porengrößen die ansonsten üblicherweise gut wasserlöslichen katalytisch aktiven Substanzen besonders gut am Katalysatorsubstrat immobilisiert wer-

den. Da die katalytisch aktiven Substanzen stabil immobilisiert bleiben, bleiben somit auch die aktiven Zentren trotz bspw. wässriger Reaktionsführung frei zugänglich und erhalten. Die Immobilisierung der katalytisch aktiven Substanzen, insbesondere der Heteropolysäure erfolgt höchstwahrscheinlich einerseits auf Grund physikochemischer Wechselwirkungen, vermutlich adsorptiv wirkender Van-der-Waals-Kräfte, und andererseits der idealen Porendurchmesser und somit der Unzugänglichkeit der katalytisch aktiven Substanz. Weiters erfolgt die Abscheidung der katalytisch aktiven Substanz, insbesondere des Dehydratationskatalysators, auf Grund der Molekülgröße vorzugsweise oberflächennah, wobei die Abscheidung insbesondere in groben Poren erfolgt.

[0019] Durch diese Herstellungsmethode und die Auswahl von Substraten mit der zuvor definierten Porengröße haben Untersuchungen gezeigt, dass die ansonsten gut wasserlöslichen Heteropolysäuren, insbesondere die Dehydratationskatalysatoren, wie beispielsweise Silicowolframsäure, am Katalysatorsubstrat immobilisiert werden. Das heißt, dass bei der Reaktion die in flüssiger, wässriger Phase und unter dem zuvor genannten Druck ausgeführt wird, der Dehydratationskatalysator nicht durch Hydratation gelöst werden kann, sondern stabil immobilisiert bleibt und weiters die aktiven Zentren dabei frei zugänglich bleiben. Die Immobilisierung des Dehydratationskatalysators erfolgt höchstwahrscheinlich auf Grund physikochemischer Wechselwirkungen einerseits (vermutlich adsorptiv wirkender van-der-Waals-Kräfte) und des idealen Porendurchmessers und somit der Unzugänglichkeit des Dehydratationskatalysators für Hydratation andererseits.

[0020] Eine alternative Möglichkeit stellt die Co-Extrusion des Dehydratationskatalysators, beispielsweise Silicowolframoxiden, direkt mit in das Supportmaterial, beispielsweise Zircondioxid, dar, sodass in der Folge für eine spätere Imprägnierung keine Rücksicht auf den Porendurchmesser genommen werden muss. Diese Alternative hat sich allerdings als sehr aufwändig und komplex herausgestellt.

[0021] Die Lakunarität bezieht sich hier auf die Lücke im Komplexverband, bspw. hervorgerufen durch (gezieltes) Entfernen (via pH-Wert Einstellung) eines HWO_4 -Tetraeders aus Silicowolframsäure oder Phosphorwolframsäure. Die Kombination mit anorganischen Materialien oder Metalloxiden sind einerseits sehr vorteilhaft wegen ihrer hohen Stabilität bei der in-situ Regeneration des Katalysators durch einfache Oxidation von oberflächlichen Anhaftungen, bspw. Koks (d.h. „gezieltes, langsames Koks abbrennen“). Des Weiteren wichtig sind Van-der-Waals-Wechselwirkungen, resultierend in „adhäsiver Haftung“ des Substrates mit der Keggin- bzw. Keggin-Lakunar-Struktur und zum Schutz vor Hydratisierung (herauslösen durch Wasser während des Prozesses, wenn wässrige Reaktionsführung). Somit ist die Kombination eines Substrats mit anorganischen Materialien und/oder Metalloxiden, dem angeführten Porendurchmessern, und einer Heteropolysäure in der Lakunarstruktur besonders vorteilhaft. Die Heteropolysäure liegt insbesondere als Lakunarion vor.

[0022] Bevorzugt weist das Substrat des Katalysators einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 9 und 15 Angström, besonders bevorzugt im Wesentlichen 12 Angström, auf. Die Heteropolysäure liegt insbesondere als Dotierung des Substrats vor. Die verwendete Heteropolysäure ist vorzugsweise vom Keggin-(Grund-)Typ. Die Heteropolysäure bildet insbesondere einen Dehydrierkatalysator. Die Heteropolysäure liegt also in der Lakunar-Keggin-Struktur (Lacunary Keggin structure) bzw. als Keggin-Typ lakunar Struktur vor.

[0023] Der pH-Wert bei der Imprägnierung des Substrats in wässriger Lösung ist bevorzugt größer 4,5, besonders bevorzugt größer 5, noch mehr bevorzugt im Wesentlichen 5,5.

[0024] Der Katalysator kann bspw. für die Umwandlung von einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, insbesondere Rohglycerin, in 1- und 2-Propanol verwendet werden. Weiters kann er bspw. für die Umwandlung von Alkoholen zu Olefinen verwendet werden, insbesondere bei höherer Temperatur (Festbett-katalysierte Gasphasenreaktion bei ca. 350 °C bis 500 °C und 10 bis 40 bar), und in der Folge von diesen Olefinintermediaten zu höheren Kohlenwasserstoffen im Bereich iC 8 bis iC 12. Die Polyheterosäure führt zunächst zu einer einfachen Wasserabspaltung am Alkohol. Die gebildeten Olefine werden durch die Keggin-Lakunar-Struktur koordiniert, wo-

durch sich auf Grund von Ladungsverschiebungen begünstigt Oligomere bilden können. Die Porenweite des Substrates wiederum wirkt sich zusammen mit dem Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur auf die Kettenlänge und Art (aromatisch oder aliphatisch) der gebildeten Kohlenwasserstoffe aus.

[0025] Bezugnehmend auf den Katalysator ist es vorteilhaft, wenn die Heteropolysäure Silicowolframsäure (Wolframatsilicosäure), Phosphorwolframsäure, Silicomolybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure ist, die als Lakunaron vorliegt. D.h. bspw. bezogen auf die Siliwolframsäure weist der Katalysator vorzugsweise $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, bezogen auf die Phosphorwolframsäure vorzugsweise $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ auf. Diese Stoffe weisen eine besonders gute Säurestärke und damit Effektivität als Dehydrierkatalysator auf.

[0026] Es ist bevorzugt, wenn der Katalysator zur Hydrierung und Dehydrierung einer organischen Verbindung ist und einen Hydrierkatalysator aufweist. Unter Hydrierkatalysator wird ein Katalysator verstanden, der die Anlagerung (Addition) von Wasserstoff ermöglicht, sodass es zur Hydrierung, d.h. der Reduktion von organischen Verbindungen, kommt. Der Hydrierkatalysator ist insbesondere ein Katalysator der heterogenen Hydrierung. Vorzugsweise ist der Hydrierkatalysator eine metallische Komponente.

[0027] Bekanntermaßen sind bspw. für die kaskadische Umwandlung von Glycerin zu Propanolen zwei funktionale Seiten notwendig, nämlich einerseits eine Dehydratisierung (insbesondere über sauren Zentren wie WO_x) und eine Hydrierung (Hydrogenierung) (bspw. über metallischen Zentren). Vorteilhafterweise kann durch das Vorsehen eines Hydrierkatalysators am Katalysator diese Funktion von dem einen Katalysator übernommen werden und somit die Umwandlung in einem Schritt erfolgen. Alternativ könnte auch ein entsprechender zweiter Katalysator vorgesehen sein. Im Allgemeinen kann der Katalysator somit zur katalytischen Hydrierung und Dehydrierung einer organischen Verbindung verwendet werden. Der Hydrierkatalysator, insbesondere Platin, macht vorteilhafterweise molekularen Wasserstoff für die Reaktanten zur Hydrierung zugänglich.

[0028] In einer vorteilhaften Ausführungsform weist der Hydrierkatalysator ein Edelmetall, bevorzugt ein Platinmetall, besonders bevorzugt Platin, auf. Durch die Verwendung eines Edelmetalls, insbesondere Platin, kann eine hohe Effizienz des Hydrierkatalysators erzielt werden.

[0029] Vorzugsweise weist der Hydrierkatalysator Ruthenium, Kupfer, Palladium und/oder Nickel auf. Diese bieten eine besonders hohe Effizienz des Hydrierkatalysators.

[0030] Vorteilhafterweise ist ein Metalkatalysator für die Hydrierung der Zwischenprodukte verantwortlich. Edelmetalle wie beispielsweise Platin sind bekannt dafür, Hydrierkatalysatoren zu sein, vermutlich da sie Wasserstoffmoleküle aktivieren. Möglich ist ebenfalls Ruthenium, da es nicht so empfindlich auf Schwefel reagiert wie andere Katalysatoren. Weiters sind unedle Metalle wie beispielsweise Kupfer oder Nickel möglich. Im Allgemeinen sollte der Katalysator ein optimales Verhältnis aus Säurezentren und Hydrierzentren aufweisen und vorteilhafterweise möglichst resistent gegen Katalysatorvergiftung sein. Vorzugsweise besteht die Zusammensetzung des Katalysators neben dem Substrat aus einem Anteil an Platin, Ruthenium, Kupfer oder Nickel von 0,5 bis 5 Gew.-Prozent, bevorzugt zwischen 1 und 3 Gew.-Prozent, besonders bevorzugt im Wesentlichen von 1,5 Gew.-Prozent sowie aus einer Heteropolysäure, insbesondere Silicowolframsäure oder Phosphorwolframsäure, zwischen 5 bis 20 Gew.-Prozent bevorzugt zwischen 7,5 und 15 Gew.-Prozent, besonders bevorzugt im Wesentlichen von 12 Gew.-Prozent.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Substrat des Katalysators Mischoxide aus Silizium, Wolfram, Zirkonium und/oder Aluminium, vorzugsweise Zirkondioxid, Alumosilikat- und/oder Alumophosphat-Zeolithe, bevorzugt VFI- und/oder VPI-5-Zeolithe, USY-Zeolithe, insbesondere dealuminierte USY-Zeolithe, und/oder Aluminiumdioxid auf. Solche Substrate stellten sich im Laufe von Versuchsserien als besonders günstig heraus. Durch diese kann eine gute chemische Stabilität des Hydrierkatalysators und/oder des Dehydrierkatalysators bzw. der Heteropolysäure und gleichzeitig ein gutes Zurverfügungstellen der jeweiligen Katalysatoren erreicht werden. Nach aktuellem Stand der Technik ist ZrO_2 kein vorteilhafter Katalysator für die Um-

wandlung von Glycerin in Propanole, allerdings ist es als Trägermaterial für den Katalysator in vielen Reaktionen aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität, großen Härte und guten Stabilität unter reduzierenden Bedingungen vorteilhaft.

[0032] Vorteilhafterweise ist das Substrat des Katalysators keramisch und/oder ein Extrudat-Pellet. Durch eine Extrudierung und anschließende Konditionierung von Katalysator-Pellets verflüchtigen sich vorteilhafterweise organische Bindemittel an der Substratoberfläche beinahe rückstandslos und die Pellets erhalten eine entsprechende Festigkeit.

[0033] Bezugnehmend auf das Verfahren zur Herstellung des Katalysators, ist es wesentlich, dass die Substrat-Grundmaterialien bereits eine geeignete Porengröße, insbesondere einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström, bevorzugt zwischen 9 und 15 Ångström, besonders bevorzugt im Wesentlichen von 12 Ångström aufweisen, sodass schlussendlich der Porendurchmesser an der Oberfläche der Substrate an deren Oberfläche bei zwischen 5 und 20 Ångström, bevorzugt zwischen 9 und 15 Ångström, besonders bevorzugt im Wesentlichen bei 12 Ångström liegt. Sofern der Porendurchmesser der Grundmaterialien noch nicht im entsprechenden Bereich liegt, wie dies bei USY-Zeolithen der Fall ist, ist es notwendig, den Porendurchmesser durch geeignete Maßnahmen, insbesondere durch Dealuminierung, zuerst auf eine geeignete Größe zu bringen. USY-Zeolithe sind sogenannte ultrastabilisierte (Y-)Zeolithe. Diese haben eigentlich eine zu kleine Porengröße, sind jedoch mechanisch extrem stabil. Diese Eigenschaft ist insbesondere im Up-Scaling, beispielsweise aufgrund der hohen Reaktoren und der Druckbeanspruchung durch das Eigengewicht, relevant. Wenn diese USY-Zeolithe dealuminiert werden, d.h. ein definierter Teil des Alumosilikatverbundes nachträglich chemisch entfernt wird, kann die Porengröße passend erweitert werden, insbesondere auf den genannten gewünschten Porendurchmesser an der Oberfläche des Substrats. Die Porenweite, die mechanische Stabilität und das Potential für Oberflächenwechselwirkungen bzw. die Physisorption zur Immobilisierung beispielsweise der Silicowolframsäure sind zusammenfassend die entscheidenden Kriterien zur Auswahl des Substratmaterials. Bezugnehmend auf die Verwendung von USY-Zeolithen, die ursprünglich noch nicht die richtige Porengröße aufweisen, als Grundmaterial für die Herstellung der Substrate des Katalysators, ist es vorteilhaft, wenn die Dealuminierung mit einem Komplexmierungsmittel, insbesondere mit EDTA, erfolgt.

[0034] Es ist vorteilhaft, wenn die Heteropolysäure eine Keggin-Typ Heteropolysäure ist. Vorteilhafterweise ist die Heteropolysäure, mit der das Substrat imprägniert wird, Silicowolframsäure, Phosphorwolframsäure, Silicomolybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure. Dabei sind Silicowolframsäure und Phosphorwolframsäure besonders bevorzugt.

[0035] Vorzugsweise wird mit dem Verfahren ein Katalysator zur Hydrierung und Dehydrierung einer organischen Verbindung hergestellt.

[0036] Vorteilhafterweise umfasst das Verfahren weiters den Schritt: Imprägnieren des Substrats mit einem Hydrierkatalysator.

[0037] Es ist besonders vorteilhaft, wenn das Imprägnieren des Substrats mit der Heteropolysäure vor dem Imprägnieren des Substrats mit dem Hydrierkatalysator erfolgt. Durch diese Reihenfolge der Aufbringung kann eine signifikant bessere Verteilung der aktiven Zentren am Katalysatorsubstrat erreicht werden. Darunter wird insbesondere verstanden, dass eine feinstrukturierte, gleichmäßigere oberflächliche Verteilung der „Molekularbeitsplätze“ erreicht wird, sodass bezogen auf eine gleich große Katalysatoroberfläche mehr Moleküle umgesetzt werden können. Nur an der Katalysatoroberfläche finden diese Reaktionen statt, da dort die Reaktanten aufeinandertreffen. Keggin- bzw. korrespondierende Lakunarformen haben einen Durchmesser von bspw. ca. 12 Ångström. Wenn diese zuerst aufgebracht werden, werden die Mikroporen durch die Keggin- bzw. die korrespondierende Lakunarformen maximal belegt. Dies ist insofern wichtig da die Keggin- bzw. korrespondierende Lakunarformen nur in den Mikroporen oberflächlich fixiert werden können (da optimale Passform mit möglichst viel Kontaktfläche für Keggin-/Lakunarstruktur am Substrat und daher optimale Geltung der Van-der-Waals-Kräfte), während sie aus Meso- und Makro-Poren des Substrates wieder herausgewaschen werden können. Der Hydrierkatalysator, insbesondere Platin, hingegen kann sich an der Substratoberfläche (und sogar weiter

ins Substrat hinein) (insbesondere als Metall) anlagern. Idealerweise werden die Precursoren und Herstellbedingungen für den Hydrierkatalysator, insbesondere Platin, aber so gewählt, dass sich eine Randzone bildet (d.h. der Hydrierkatalysator, insbesondere Platin, zugänglich für die Reaktionen an der Oberfläche des Substrats bleibt).

[0038] Es ist vorteilhaft, wenn der Hydrierkatalysator ein Edelmetall, bevorzugt ein Platinmetall, besonders bevorzugt Platin, aufweist.

[0039] Weiters ist es bevorzugt, wenn der Hydrierkatalysator Ruthenium, Kupfer, Palladium und/oder Nickel aufweist.

[0040] Vorteilhafterweise werden als Substrat des Katalysators Mischoxide aus Silizium, Wolfram, Zirkonium und/oder Aluminium, vorzugsweise Zirkondioxid, Alumosilikat- und/oder Alumphosphat-Zeolithe, bevorzugt VFI- und/oder VPI-5-Zeolithe, USY-Zeolithe, insbesondere dealuminierte USY-Zeolithe, und/oder Aluminiumdioxid verwendet.

[0041] Es ist vorteilhaft, wenn das Vorsehen eines Substrats des Katalysators, wobei das Substrat einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist und das Substrat anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist, umfasst, dass ein Grundmaterial aufweisend USY-Zeolithe dealuminiert wird.

[0042] Vorzugsweise weist das Verfahren einen oder mehrere der folgenden Schritte auf:

das Miteinarbeiten organischer Bindemittel, die anschließend im Wesentlichen rückstandslos ausgebrannt werden, wobei dabei vorzugsweise das organische Bindemittel in die Grundmaterialien, die bevorzugt pulverförmig vorliegen, eingearbeitet und diese anschließend homogen zu einer Grundmasse verknetet werden, wobei als organische Bindemittel bevorzugt eine Dispersion, besonders bevorzugt ein Nano-Dispersion, aus Polymeren, vorzugsweise Polystyrol, und Wasser verwendet werden, wobei vorzugsweise der Polymeranteil kleiner als 5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt kleiner als 1 Gewichtsprozent an der Dispersion beträgt;

das Extrudieren der Pellets bevorzugt unter einem Druck zwischen 5 und 120 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 100 bar, noch mehr bevorzugt zwischen 40 und 80 bar auf einen Durchmesser zwischen 1 und 8 mm, bevorzugt zwischen 2 und 6 mm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 mm und/oder eine Länge zwischen 0,25 und 4 cm, bevorzugt zwischen 0,4 und 3 cm, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 2 cm und vorzugsweise die Konditionierung der Pellets bei einer Temperatur zwischen 400 und 1000 °C, bevorzugt zwischen 500 und 750 °C, noch mehr bevorzugt bei im Wesentlichen 600 °C für einen Zeitraum zwischen 24 und 168 h, bevorzugt zwischen 36 und 96 h, noch mehr bevorzugt für im Wesentlichen 48 h;

Imprägnierung des Substrats mit zwischen 0,5 und 3 Litern, bevorzugt im Wesentlichen 1,5 Litern zwischen 25 und 100 mmol/l, bevorzugt im Wesentlichen 50 mmol/l wässriger Lösung einer Heteropolysäure, vorzugsweise Silicowolframsäure, wobei vor der oberflächlichen Fixierung der Heteropolysäure, insbesondere des Dehydratationskatalysators, der pH-Wert der Lösung, beispielsweise mit 1 molarer KOH, größer 4,5 gestellt wird;

vorzugsweise Trocknung bei zwischen 60 und 120 °C, vorzugsweise im Wesentlichen 90 °C und vorzugsweise anschließende Kalzinierung bei zwischen 250 und 450 °C, bevorzugt im Wesentlichen 350 °C für zwischen 6 und 24 Stunden, bevorzugt im Wesentlichen 12 Stunden; und/oder

Imprägnierung des extrudierten Substrats mit einem Hydrierkatalysator, insbesondere Platin, pro 1000 g Substratmaterial vorzugsweise mit zwischen 0,5 und 3 Litern, bevorzugt im Wesentlichen 1,5 Liter wässriger Lösung von zwischen 15 und 300 mmol/l, bevorzugt im Wesentlichen 75 mmol/l $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vorzugsweise anschließende Trocknung bei zwischen 60 und 120 °C, bevorzugt im Wesentlichen 90 °C und vorzugsweise anschließende Kalzinierung für zwischen 6 und 24 Stunden, bevorzugt im Wesentlichen 12 Stunden bei zwischen 250 und 450 °C, bevorzugt im Wesentlichen 400 °C.

[0043] Bezugnehmend auf das Verfahren zur (katalytischen) Umwandlung einer Stoffmischung in Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor, wird vorteilhafterweise ein erfindungsgemäßer Katalysator verwendet. Im Folgenden werden vorteilhafte Ausführungen dieses Verfahrens beschrieben.

[0044] Es ist vorteilhaft, wenn die Substrate des verwendeten Katalysators Extrudat-Pellets und vorzugsweise keramisch sind. Durch eine Extrudierung und anschließende Konditionierung von Katalysator-Pellets verflüchtigen sich vorteilhafterweise organische Bindemittel an der Substratoberfläche beinahe rückstandslos und die Pellets erhalten eine entsprechende Festigkeit.

[0045] Bevorzugt erfolgt die Umwandlung der Stoffmischung enthaltend Glycerin in Propanole mit dem vorhin beschriebenen Katalysator im Festbettreaktor kontinuierlich. Auf diese Weise kann ein möglichst hoher Glycerin Durchsatz gefahren und gleichzeitig ein sehr hoher Umsatz zu Propanolen von über 85 % erzielt werden. Auf Grund der Immobilisierung des ansonsten wasserlöslichen Dehydratisierungskatalysators, ermöglicht durch die speziellen Substrate des Katalysators, bleibt die Katalysatoraktivität langfristig auf diesem hohen Niveau erhalten und Katalysatorwechselintervalle und damit Standzeiten der Anlage werden auf ein Minimum reduziert. Vorzugsweise ist der Festbettreaktor einstufig.

[0046] Als Ausgangsmaterial, d.h. als Stoffmischung enthaltend Glycerin, können Rohglycerin, technisches Glycerin und/oder gereinigtes Glycerin verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es, wenn Rohglycerin verwendet wird, da dieses sich durch einen niedrigen Preis auszeichnet und bei verschiedenen Prozessen als Nebenprodukt anfällt. Weiters zählt üblicherweise nur dieses zu den (gesetzlichen) Zielvorgaben bezüglich fortschrittlicher Biokraftstoffe, insbesondere gemäß Richtlinie (EU) 2015/1513, Anhang IX, Teil A auch bekannt als "RED II". Technisches Glycerin liegt in Bezug auf den Glyceringehalt und den Anteil an Verunreinigungen zwischen Rohglycerin und gereinigtem Glycerin.

[0047] Vorzugsweise wird in einem ersten Schritt des Verfahrens die Stoffmischung enthaltend Glycerin aus einem Vorlagebehälter entnommen und vorteilhafterweise filtriert, insbesondere um je nach Qualität der Stoffmischung enthaltend Glycerin, insbesondere je nach Grad der Verunreinigung, eventuell darin enthaltene ungelöste Feststoffe sowie unerwünschte Begleitstoffe zu entfernen. Fakultativ kann die Stoffmischung enthaltend Glycerin vor oder nach diesem Schritt zentrifugiert werden. Bevorzugt anschließend wird die (vorzugsweise vorbehandelte) Stoffmischung enthaltend Glycerin mit Wasser gemischt und verdünnt, wobei vorzugsweise je nach gewünschter Produktausbeutestruktur der Glyceringehalt auf zwischen 5 und 80 Prozent, besonders bevorzugt auf zwischen 10 und 60 Prozent, noch mehr bevorzugt auf zwischen 15 und 50 Prozent eingestellt wird, wobei der Glyceringehalt auf das 0,7-fache bis 0,9-fache der gewünschten, stöchiometrisch möglichen Konzentration (Stoffmenge) von 1-Propanol im Endprodukt eingestellt wird. Sofern dieser Schritt durchgeführt wird, bezeichnet im Folgenden die Stoffmischung enthaltend Glycerin die in diesem Schritt erzielte Mischung der ursprünglichen (vorzugsweise vorbehandelten) Stoffmischung enthaltend Glycerin mit Wasser.

[0048] In einem vorteilhaften Verfahrensschritt wird die Stoffmischung enthaltend Glycerin vorzugsweise über einen Wärmetauscher, bevorzugt einen Economiser zur quasi-adiabatischen Reaktionsführung bevorzugt auf zwischen 150 und 300 °C, besonders bevorzugt auf zwischen 190 und 250 °C, noch mehr bevorzugt auf im Wesentlichen 220 °C erhitzt. Vorzugsweise wird die Stoffmischung enthaltend Glycerin, bevorzugt in einem statischen Mixer, mit Wasserstoff versetzt, wobei bevorzugt Wasserstoff im Überschuss auf das 10-fache bis 60-fache der gewünschten, stöchiometrisch möglichen Konzentration (Stoffmenge) von 1-Propanol im Endprodukt eingestellt wird.

[0049] Sofern dieser Schritt durchgeführt wird, bezeichnet die Stoffmischung enthaltend Glycerin (zusätzlich zu ggf. vorhergegangenen Zusätzen und Reinigungen) die mit Wasserstoff gemischte Stoffmischung.

[0050] Anschließend wird die Stoffmischung enthaltend Glycerin über einen, vorzugsweise kontinuierlichen, katalytischen Festbettreaktor geschickt. Dabei wird vorzugsweise das Prozessfluid (die umgesetzte Stoffmischung enthaltend Glycerin) nach dem Festbettreaktor zur Wärmeeinbringung zum Wärmetauscher geführt. Die Energie aus der Prozesswärme reicht vorteilhafterweise aus um die Vorheizung der Stoffmischung enthaltend Glycerin vor der Umsetzung im Festbettreaktor zur Reaktion zu gewährleisten, es muss also (ausgenommen beim Anfahren der Anlage) keine externe Reaktionsenergie zugeführt und/oder abgeführt werden, die Reaktionsfüh-

rung erhält sich somit vorteilhafterweise adiabatisch.

[0051] Anschließend wird vorteilhafterweise das Prozessmedium entspannt, bevorzugt auf das zwischen 0,2 und 0,02-fache, besonders bevorzugt auf das zwischen 0,1 und 0,03-fache, noch mehr bevorzugt auf im Wesentlichen das 0,04-fache des ursprünglichen Drucks. Dann wird bevorzugt Wasserstoff aus der umgesetzten Stoffmischung über eine Abscheideeinrichtung rückgewonnen, wobei der rückgewonnenen Wasserstoff über einen Kompressor rekomprimiert wird und dem Frischwasserstoff, der der Stoffmischung vor der Umsetzung im Festbettreaktor zugesetzt wurde, beigemischt. Dabei beträgt der Anteil des rückgewonnenen Wasserstoffs am Gesamtwasserstoffeinsatz zur Reaktion bevorzugt zwischen 50 und 99 Prozent, besonders bevorzugt zwischen 70 und 97 Prozent.

[0052] In weiteren vorteilhaften Verfahrensschritten kann von der umgesetzten Stoffmischung, bevorzugt physikalisch, besonders bevorzugt destillativ, eine organische Zielfraktion gewonnen werden, d.h. dass das enthaltene sowie als Koppelprodukt entstandene Prozesswasser entfernt wird und Reinpropanole gewonnen werden. Vorzugsweise werden sowohl 1-Propanol als auch 2-Propanol gewonnen. Der Produktstrom enthält vorzugsweise zwischen 10 und 22 Gew.-% 2-Propanol und zwischen 60 und 85 Gew.-% 1-Propanol, bspw. 20 Gew.-% 2-Propanol und 70 Gew.-% 1-Propanol. Es kann allerdings auch nur eines der beiden gewonnen werden. Bevorzugt erfolgt die Gewinnung von 1-Propanol und/oder 2-Propanol über eine Aufbereitungskaskade, indem Wasser aus dem im Festbettreaktor umgesetzten Stoffgemisch zunächst entfernt wird und Reinpropanole gewonnen werden, wobei das abgetrennte Prozesswasser einem Frischwasser in einem Wassermischer, das ist üblicherweise ein gewöhnlicher Mischer, beigemischt wird und die Wassermischung besonders bevorzugt in dem Verfahren an einer früheren Stelle, insbesondere zur Mischung mit dem Gemisch enthaltend Glycerin im Mischer, zum Einsatz kommt, wobei noch mehr bevorzugt das rückgewonnene Prozesswasser einen Anteil zwischen 80 und 100 Prozent, vorzugsweise zwischen 90 und 100 Prozent des am gesamten im Verfahren eingesetzten Wassers hat. Es kann auch alternativ oder zusätzlich die gewonnene organische Zielfraktion in einem weiteren Verfahrensschritt dazu verwendet werden, längerkettige Kohlenwasserstoffe aufzubauen, d.h. zu oligomerisieren.

[0053] Vorzugsweise wird die Umsetzung im Festbettreaktor bei einer Temperatur zwischen 150 und 300 °C, bevorzugt zwischen 190 und 250 °C, besonders bevorzugt zwischen 210 und 230 °C durchgeführt. Experimente haben gezeigt, dass die Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen gering war, wohingegen hohe Temperaturen eine geringere Selektivität für Propanole bedingte, wobei bei den genannten Temperaturintervallen, insbesondere beim Intervall von 210 bis 230 °C, eine gute Effizienz in Bezug auf das optimale Verhältnis zwischen Energieaufwand, Konversion und Selektivität war.

[0054] In einer bevorzugten Variante wird die Umsetzung im Festbettreaktor bei einem Druck zwischen 10 und 100 bar, bevorzugt zwischen 15 und 75 bar, noch mehr bevorzugt zwischen 25 und 50 bar durchgeführt, da unter diesen Bedingungen ebenfalls eine besonders gute Effizienz erreicht werden kann.

[0055] Der sich aus dem erfindungsgemäßen Verfahren ergebende Produktstrom weist insbesondere zwischen 0,1 und 5 Gew.-% MeOH, zwischen 3 und 6 Gew.-% EtOH, zwischen 10 und 22 Gew.-% 2-Propanol, zwischen 3 und 6 Gew.-% Aceton und zwischen 60 und 85 Gew.-% 1-Propanol auf. Es wird vorzugsweise ein Glyceringehalt im Produkt von kleiner 0,05 Gew.-% erreicht.

[0056] In einem Ausführungsbeispiel wurde Rohglycerin verwendet, dessen chemische Analyse die folgende Zusammensetzung zeigte:

Na: 0,13 Gew.-%
Ca: <0,01 Gew.-%
K: 0,61 Gew.-%
Al: <0,001 Gew.-%
Si: <0,001 Gew.-%
Fe: 0,0004 Gew.-%

Cr: <0,0001 Gew.-%
Ni: <0,0001 Gew.-%
S: 0,5548 Gew.-%
Cl: <0,0001 Gew.-%
V: <0,001 Gew.-%
Zn: <0,001 Gew.-%
Kohlenstoff: 32,30 Gew.-%
Wasserstoff: 9,80 Gew.-%
Wasser: 14,0 Gew.-%
Glyceringehalt: 79,9 Gew.-%
Säurezahl: 0,45 mg KOH/g

[0057] Die Konversion (in %) wurde berechnet als (Glycerin (eingang) - Glycerin (ausgang))/Glycerin (ausgang)*100. Höhere Temperaturen begünstigen höhere Konversionen. Ebenso begünstigen höhere molare Verhältnisse höhere Konversionen. Das Glycerin kann zu über 80 Gew.-% in Propanole umgesetzt werden, bevorzugt zu über 90 Gew.-%.

[0058] Bezugnehmend auf das Verfahren zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor werden in dem Verfahren bevorzugt in einem Vorbehandlungsschritt durch Zugabe von einem Raffineriezwischenprodukt, bevorzugt einem Light Cycle Oil (LCO), organische Begleitkomponenten aus dem Rohglycerin extrahiert.

[0059] Bezugnehmend auf die Vorrichtung zur (katalytischen) Umwandlung einer Stoffmischung in Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor, weist die Vorrichtung vorzugsweise einen erfindungsgemäßen Katalysator wie hierin beschrieben auf. Die Vorrichtung ist vorzugsweise ein Festbettreaktor. Im Folgenden werden vorteilhafte Ausführungsformen der Vorrichtung beschrieben.

[0060] Die Vorrichtung weist vorzugsweise eines oder mehrere der folgenden Objekte auf:

- einen Vorlagebehälter für die Stoffmischung enthaltend Glycerin,
- eine Filtervorrichtung zur Entfernung von in der Stoffmischung enthaltend Glycerin enthaltenen, ungelösten Feststoffen und/oder unerwünschten Begleitstoffen,
- einen ersten Mischer zur Verdünnung der Stoffmischung enthaltend Glycerin mit Wasser,
- einen Wärmetauscher, vorzugsweise einen Economiser, zur Erhitzung der Stoffmischung enthaltend Glycerin,
- einen vorzugsweise statischen zweiten Mischer zur Versetzung der Stoffmischung enthaltend Glycerin mit Wasserstoff,
- eine Leitung zur Rückführung der im Festbettreaktor umgesetzten Stoffmischung zum Wärmetauscher,
- eine Abscheideeinrichtung zur Rückgewinnung von Wasserstoff aus der im Festbettreaktor umgesetzten Stoffmischung und vorzugsweise einen Kompressor zum Komprimieren des rückgewonnenen Wasserstoffs, der einem Ausgangswasserstoff zugeführt und mit dieser vermischt werden kann,
- eine Aufbereitungskaskade, welche mittels Extraktionsmittel die Reinpropanole und das Prozesswasser trennt, wobei die Extraktionsmittel für den Extraktionskreislauf in der Aufbereitungskaskade rückgewonnen werden und vorzugsweise auch das Prozesswasser rückgewonnen wird, vorteilhafterweise für die erneute Verwendung zur Herstellung einer verdünnten Stoffmischung enthaltend Glycerin im Mischer.

[0061] Alternativ zur Aufbereitungskaskade mittels Extraktion kann die Entwässerung der Propanolfraction auch mittels Membrantechnologie kombiniert mit destillativen Verfahren (Vaporpermeation) erfolgen.

[0062] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Vorlagebehälter ein Mixer-Settler zum Extrahieren von unverseifbaren organischen Anteilen und anderen organischen Begleitkomponenten, bevorzugt matter organic non-glycerine (MONG), aus der Stoffmischung ent-

haltend Glycerin.

[0063] Die Erfindung wird nachstehend anhand von einem in den Figuren dargestellten bevorzugten Ausführungsbeispielen, auf welche sie jedoch keinesfalls beschränkt sein soll, noch näher erläutert. Im Einzelnen zeigen die Zeichnungen:

[0064] Fig. 1 eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens und der Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin in Propanole in einem Festbettreaktor, und

[0065] Fig. 2 in einem Diagramm den erzielbaren Durchsatz, die Konversionsrate und den Yield bei der Umwandlung von Glycerin in Propanole.

[0066] Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Vorrichtung 1 zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin in Propanole in einem Festbettreaktor 2. Als Ausgangsmaterial wird insbesondere Rohglycerin verwendet, dass einem Vorlagebehälter 3 entnommen wird. In der gezeigten Ausführungsform ist der Vorlagebehälter 3 ein Mixer-Settler Behälter, dem das Rohglycerin über eine erste Leitung 3a und das Raffineriezwischenprodukt Light Cycle Oil (LCO) über eine zweite Leitung 3b zugeführt werden. Mithilfe des Light Cycle Oils werden unverseifbare organische Anteile und andere organische Begleitkomponenten wie matter organic non-glycerine (MONG) aus dem Rohglycerin extrahiert. Die dabei entstehenden extrahierten biogenen Begleitkomponenten werden dem Vorlagebehälter über eine dritte Leitung 3c entnommen und können in einer Fluid Catalytic Cracking Anlage verwendet werden. Anschließend wird die Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise mit einer Pumpe, über eine vierte Leitung 3d einer Filtervorrichtung 4 zugeführt, in der sie filtriert wird um je nach Qualität der Stoffmischung enthaltend Glycerin eventuell darin enthaltene, ungelöste Feststoffe sowie unerwünschte mittels Fällung erhaltenen Begleitstoffe zu entfernen. Im Konkreten Ausführungsbeispiel besteht die Filtervorrichtung aus zwei redundant angeordneten, rückspülbaren Filtern, wobei vor dem jeweiligen rückspülbaren Filter vorzugsweise ein Regelventil angeordnet ist. Anschließend wird die filtrierte Stoffmischung enthaltend Glycerin in einem Mischerbehälter 5 mit Wasser gemischt und verdünnt, wobei der resultierende Glycingehalt vorzugsweise zwischen 10 und 60 Prozent liegt. Der Mischerbehälter 5 weist dabei ein Sicherheitsventil (Überdruckventil) auf.

[0067] Anschließend wird die filtrierte und verdünnte Stoffmischung enthaltend Glycerin über einen Economiser-Wärmetauscher 6 erhitzt, dem die Stoffmischung enthaltend Glycerin über eine Pumpe zugeführt wurde, und anschließend im statischen Mixer 7 mit Wasserstoff versetzt und vorteilhafterweise anschließend über einen Kühler geführt. Dann wird diese Mischung dem kontinuierlichen, katalytischen Festbettreaktor 2 zugeführt, der wiederum vorzugsweise ein Sicherheitsventil aufweist. Die umgesetzte Stoffmischung wird zur Wärmeeinbringung im Wärmetauscher 6 über eine Leitung 8 geschickt. Dabei reicht zur Vorheizung der filtrierten und vermischten Stoffmischung enthaltend Glycerin die Energie der Prozessabwärme aus und es muss üblicherweise keine externe Reaktionsenergie zugeführt werden. Somit erhält sich die Reaktionsführung adiabatisch. Eine Ausnahme davon liegt selbstverständlich während des Einschaltvorganges vor.

[0068] Anschließend wird das umgewandelte Stoffgemisch über ein Flashventil einer Abscheideeinrichtung 9, insbesondere ein Dampf-Flüssigkeit-Abscheider bzw. eine Flash-Drum, zur Rückgewinnung von Wasserstoff aus der im Festbettreaktor umgesetzten Stoffmischung zugeführt. Der Wasserstoff-Recyclegasstrom wird über einen Luftkühler geleitet und leichtflüchtige organische Begleitkomponenten rückkondensieren in den Abscheidebehälter. In der Folge wird ein Teil des Wasserstoff-Recyclegasstroms zum Ausbringen von Koppelproduktgasen (insbesondere vorwiegend Propan) nach einem Regelventil abgefackelt, wobei der Anteil des abgefackelten Wasserstoff-Recyclegasstroms unter 0,5% beträgt und besonders bevorzugt unter 0,1% beträgt. Anschließend wird der rückgewonnene Wasserstoff in einem Kompressor 10 rekomprimiert und dem Frischwasserstoff beigemischt, mit dem die Stoffmischung enthaltend Glycerin im statischen Mixer 7 vermischt wird, wobei der Anteil des recycelten Wasserstoffs am Wasserstoffeinsatz in einem Zyklus vorzugsweise zwischen 70 und 97 Prozent beträgt. Aus der umgesetzten Stoffmischung können in einer Aufbereitungskaskade 11, der die umgesetzte Stoffmischung über einen Wärmetauscher und einen Kühler zugeführt wird, anschließend die Reinpropanole gewonnen so-

wie die Extraktionsmittel für den Extraktionskreislauf in selbiger Aufbereitungskaskade rückgewonnen werden und auch das Prozesswasser für die erneute Verwendung zur Herstellung einer verdünnten Stoffmischung enthaltend Glycerin rückgewonnen wird, wobei das rückgewonnene Prozesswasser in einem Wassermischer 12 mit Frischwasser vermischt und anschließend im Mischer 5 dem Stoffgemisch enthaltend Glycerin zugesetzt wird. Bevorzugt beträgt der Anteil des rückgewonnenen Prozesswasser am gesamten Wassereinsatz eines Zyklus zwischen 80 und 100 Prozent, noch mehr bevorzugt zwischen 90 und 100 Prozent.

[0069] Das der Aufbereitungskaskade 11 zugeführte umgesetzte Stoffgemisch läuft zuerst über ein Regelventil und wird einer Abscheidevorrichtung zugeführt, der als Extraktionsmittel Toluol beigelegt wird und in der das Prozesswasser vom umgesetzten Stoffgemisch getrennt wird, das anschließend wie bereits erläutert über ein Regelventil dem Wassermischer 12 zugeführt wird, wobei über ein weiteres Regelventil Schmutzwasser abgeführt wird. Weiters wird von der Abscheidevorrichtung eine Mischung aus Propanolen und Toluol einer ersten Extraktionskolonne zugeführt, der als Extraktionsmittel N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) beigelegt wird. In dieser wird das Kopfprodukt enthaltend die Zielfraktion (Propanole) bei 108°C abgezogen und anschließend werden über eine Kondensationskolonne bei 30°C die Propanole gewonnen. Weiters wird aus der ersten Extraktionskolonne eine Mischung aus Toluol und NMP, beispielsweise bei einer Temperatur von 160°C, über eine Verdampfungskolonne ausgeschieden und einer zweiten Extraktionskolonne, beispielsweise bei 134°C, zugeführt. In dieser zweiten Extraktionskolonne wird das Sumpfprodukt abgezogen und das Resttoluol abdestilliert und der zweiten Extraktionskolonne zur Energieeinbringung wieder zugeführt, und in der Folge das nicht verdampfte NMP bei etwa 232 °C über eine Pumpe - mit frischem NMP in einem statischen Mixer vermischt - der ersten Extraktionskolonne zur Ausscheidung der Propanole wiederum zugeführt. In der zweiten Extraktionskolonne wird ebenfalls das Kopfprodukt abgezogen und das Toluol bei unter 125 °C auskondensiert und über eine Pumpe und in einem statischen Mixer vermischt mit frischem Toluol der Abscheidevorrichtung als Extraktionsmittel beigelegt.

[0070] Fig. 2 zeigt in einem Diagramm den Einfluss der Katalysatorzusammensetzung und Temperatur auf den erzielbaren Durchsatz, die Konversionsrate und den Yield bei der Umwandlung von Glycerin in Propanole, insbesondere bei einem im Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebenen Verfahren. Dabei wurde beim oberen Diagramm eine WHSV von 0,07 pro h und beim unteren eine WHSV von 0,15 pro h angewandt. Der verwendete Katalysator weist dabei sowohl eine Heteropolysäure in der Keggin-Lakunar-Struktur auf, als auch wurde bei seiner Herstellung das Substrat zuerst mit der Heteropolysäure imprägniert und anschließend mit Platin imprägniert.

[0071] Die deutlich gestiegene Effektivität des Katalysators ist sichtbar.

[0072] Das Säulendiagramm zeigt den Yield, wobei von unten nach oben die folgenden Komponenten gezeigt werden: 1-Propanol, 2-Propanol, Acteon, Ethanol und ganz oben Methanol.

Patentansprüche

1. Katalysator aufweisend eine Heteropolysäure, wobei das Substrat des Katalysators anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Heteropolysäure als korrespondierendes Lakunaron der ursprünglichen Keggin-Struktur vorliegt und dass das Substrat des Katalysators einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Heteropolysäure Silicowolframsäure, Phosphorwolframsäure, Silicomolybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure ist, die als Lakunaron vorliegt.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator zur Hydrierung und Dehydrierung einer organischen Verbindung ist und einen Hydrierkatalysator aufweist.
4. Katalysator nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hydrierkatalysator ein Edelmetall, bevorzugt ein Platinmetall, besonders bevorzugt Platin, aufweist.
5. Katalysator nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hydrierkatalysator Ruthenium, Kupfer, Palladium und/oder Nickel aufweist.
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat des Katalysators Mischoxide aus Silizium, Wolfram, Zirkonium und/oder Aluminium, vorzugsweise Zirkondioxid, Alumosilikat- und/oder Alumophosphat-Zeolithe, bevorzugt VFI- und/oder VPI-5-Zeolithe, USY-Zeolithe, insbesondere dealuminierte USY-Zeolithe, und/oder Aluminiumdioxid aufweist.
7. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat des Katalysators keramisch und/oder ein Extrudat-Pellet ist.
8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, das Verfahren umfassend die Schritte:
 - Vorsehen eines Substrats des Katalysators, wobei das Substrat einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist und das Substrat anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist,
 - Imprägnieren des Substrats mit einer Heteropolysäure in wässriger Lösung, wobei der pH-Wert bei der Imprägnierung größer 4 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Heteropolysäure, mit der das Substrat imprägniert wird, Silicowolframsäure, Phosphorwolframsäure, Silicomolybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Katalysator zur Hydrierung und Dehydrierung einer organischen Verbindung hergestellt wird und dass das Verfahren weiters den Schritt umfasst:
 - Imprägnieren des Substrats mit einem Hydrierkatalysator.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Imprägnieren des Substrats mit der Heteropolysäure vor dem Imprägnieren des Substrats mit dem Hydrierkatalysator erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hydrierkatalysator ein Edelmetall, bevorzugt ein Platinmetall, besonders bevorzugt Platin, aufweist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Hydrierkatalysator Ruthenium, Kupfer, Palladium und/oder Nickel aufweist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Substrat des Katalysators Mischoxide aus Silizium, Wolfram, Zirkonium und/oder Aluminium, vorzugsweise Zirkondioxid, Alumosilikat- und/oder Alumophosphat-Zeolithe, bevorzugt VFI-

und/oder VPI-5-Zeolithe, USY-Zeolithe, insbesondere dealuminierte USY-Zeolithe, und/oder Aluminiumdioxid verwendet werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Vorsehen eines Substrats des Katalysators, wobei das Substrat einen Porendurchmesser an der Oberfläche zwischen 5 und 20 Ångström aufweist und das Substrat anorganische Materialien und/oder Metalloxide aufweist, umfasst, dass ein Grundmaterial aufweisend USY-Zeolithe dealuminiert wird.
16. Verfahren zur katalytischen Umwandlung einer Stoffmischung enthaltend Glycerin, vorzugsweise Rohglycerin, in Propanole in einem Festbettreaktor, **gekennzeichnet dadurch**, dass ein Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem Vorbehandlungsschritt durch Zugabe von einem Raffineriezwischenprodukt, bevorzugt einem Light Cycle Oil (LCO), organische Begleitkomponenten aus dem Rohglycerin extrahiert werden.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

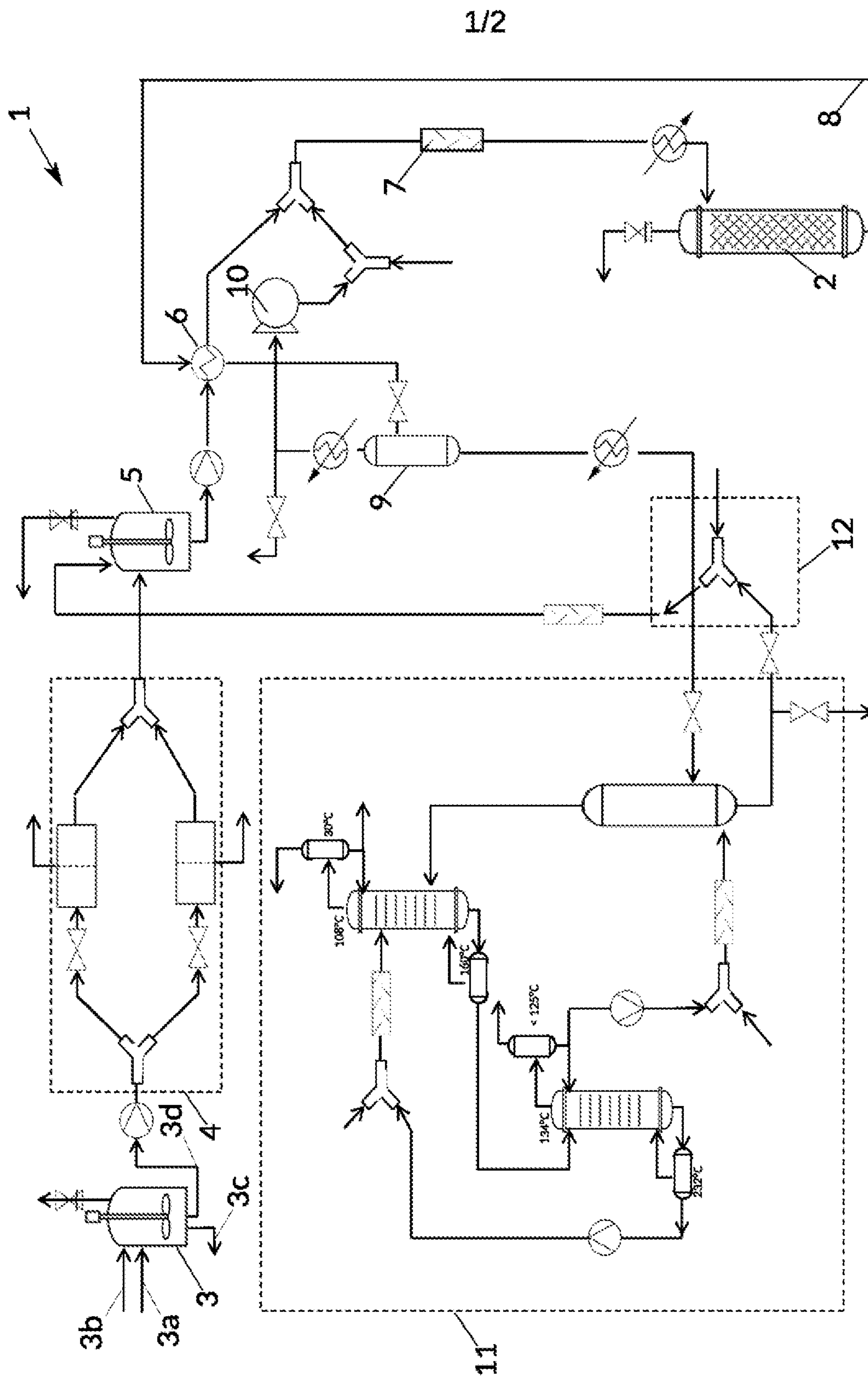


Fig.1

2/2

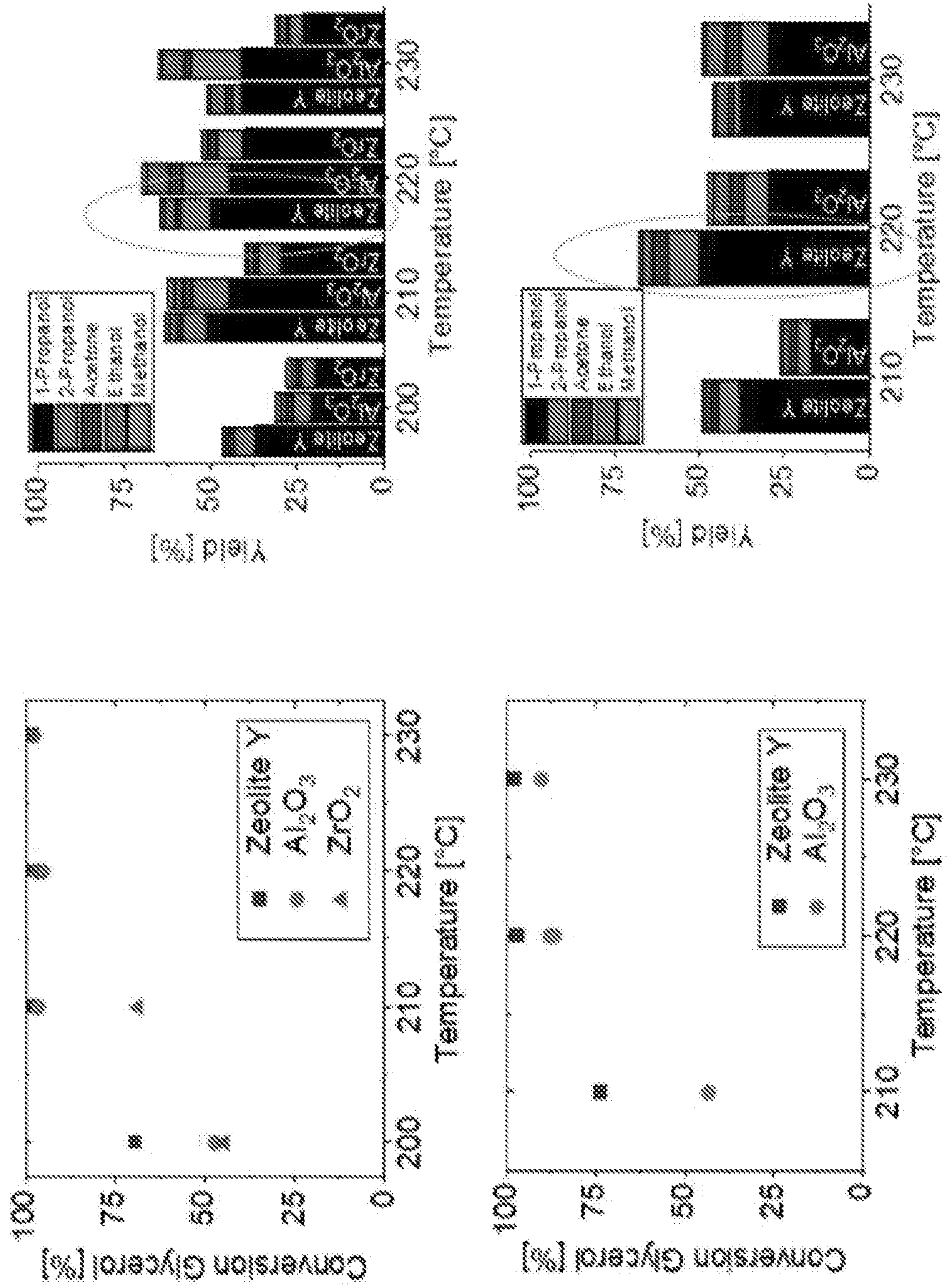


Fig.2