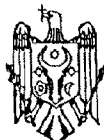




MD/EP 3759065 T2 2022.12.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) MD/EP 3759065 (13) T2

(51) Int. Cl.: C07C 29/60 (2006.01.01)
C07C 31/10 (2006.01.01)
B01J 35/10 (2006.01.01)
B01J 37/02 (2006.01.01)
B01J 23/30 (2006.01.01)
B01J 23/652 (2006.01.01)
B01J 27/188 (2006.01.01)
B01J 37/00 (2006.01.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE EUROPEAN VALIDAT

(21) Numărul de depozit: e 2021 0029 (22) Data de depozit: 2019.02.28 (96) Numărul cererii și data de depozit a cererii de brevet european: 19710577.8, 2019.02.28 (97) Numărul de publicare și data publicării de către OEB a cererii de brevet european: 3759065, 2021.01.06 (31) Numărul cererii prioritare: 501732018 (32) Data de depozit a cererii prioritare: 2018.02.28 (33) Țara cererii prioritare: AT	(49) Data publicării traducerii fasciculului de brevet european validat: BOPI nr. 12/2022, 2022.12.31 (80) Data publicării mențiunii acordării de către OEB: EPB nr. 31/2022, 2022.08.03 (82) Data publicării solicitării de validare a brevetului european: BOPI nr. 01/2021, 2021.01.31
(71) Solicitant: OMV REFINING & MARKETING GMBH, AT (72) Inventator: SCHÖFFL Paul, AT (73) Titular: OMV DOWNSTREAM GMBH, AT (74) Mandatar autorizat: SOKOLOVA Sofia	

(54) Procedeu de conversie catalitică a glicerinei în propanol

(57) Rezumat:

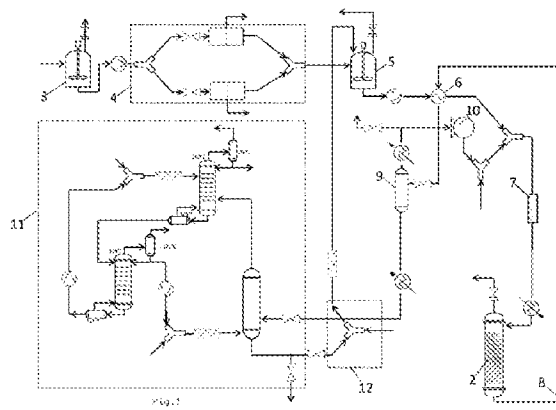
1
Procedeu, dispozitiv, catalizator și procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru conversia catalitică a unui amestec de materiale care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix (2), în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, caracterizat prin aceea că substraturile prezintă un diametru

2
mediu al porilor la suprafață între 10 și 25 angstrom, de preferință între 12 și 20 angstrom, deosebit de preferabil în esență de 15 angstrom.

Revendicări: 15

Figuri: 1

MD/EP 3759065 T2 2022.12.31



(54) Method for the catalytic conversion of glycerol to propanol

(57) Abstract:

1
The invention relates to a method, device, catalyst and to a method for producing a catalyst for the catalytic conversion of a substance mixture containing glycerol to propanol in a fixed-bed reactor (2), wherein substrates of the catalyst have inorganic materials and/or metal oxides, characterized in that the substrates have a

2
pore diameter at the surface of between 10 and 25 angstroms, preferably between 12 and 20 angstroms, particularly preferably 15 angstroms.

Claims: 15

Fig.: 1

Descriere:**(Descrierea se publică în varianta redactată de solicitant)**

Invenția se referă la un procedeu și la un dispozitiv pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină într-un reactor cu pat fix în propanoli, în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale. Mai departe invenția se referă la un catalizator și la un procedeu pentru producerea unui catalizator pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix, în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale.

Cercetările privind energia și în special combustibilii durează de mult datorită industrializării și a modernizării. Pe această bază au fost, de exemplu din Uniunea Europeană, emise o mulțime de directive pentru ca evacuarea gazelor de seră să fie redusă prin combustibili fosili. Astfel combustibilii fosili au fost înlocuiți parțial cu combustibili regenerabili produși. Acest lucru a fost de exemplu reglementat în Uniunea Europeană prin Directiva Energiilor Regenerabile (RED II) reînnoită acum, care prevede că o parte de 14 procente de energie trebuie să provină din materiile prime regenerabile. Un alt scop este amestecarea de biocombustibili avansați (advanced biofuels) în proporție de procente de energie de 0,2e% până în 2022, 1e% până în 2025 și 3,5e% în 2030 în combustibili în sectorul transporturilor, unde aceștia trebuie să fie produși numai dintr-o listă restrânsă de materii prime, care sunt indicate clar în Directivă. Avantajul biocombustibililor avansați este că aceștia nu conduc la nicio competiție cu producția de alimente și de aceea conduc de asemenea numai la schimbări reduse indirecte la folosirea în agricultură (ILUC). În prezent există numai puține procedee comerciale pentru producerea acestor componente. Multe dintre procedee au fost testate mai întâi în proporție mică și de aceea componentele din acest domeniu sunt scumpe și numai greu și în cantități insuficiente pot fi achiziționate.

Glicerina brută este conform Directivei UE o materie primă listată. Din producția biodiesel rezultă aproximativ 10 procente în greutate drept coprodus sub formă de glicerină brută. Glicerina brută este condiționată printr-un procedeu de purificare de obicei cu clorură de sodiu, apă, metanol, sulfați, monogliceride, digliceride, cenușă, rezidii de grăsimi insuficient separate și alte materiale. Prin termenul glicerină brută în sensul prezentei invenții se înțelege un amestec lichid cu o parte de glicerină de cel puțin 60 % în greutate, care conține în plus și o parte de substanțe minerale, adică o parte de cationi ca sodiu, potasiu, calciu, magneziu precum și clor și fosfor, de 1 % în greutate până la 10 % în greutate și o parte de apă mai mare de 5 % în greutate. Printre altele pe baza prețului favorabil, a naturii fluide și a disponibilității de cantitate glicerina brută are un mare potențial să contribuie semnificativ pentru producerea de biocombustibili avansați. Din punct de vedere energetic este cel mai avantajos să se producă din glicerină (propan-1,2,3-triol) pe baza stoichiometriei mono-alcoolii corespunzători, adică 1-propanol (n-propanol) și/sau 2-propanol (izopropanol). La aceasta pe baza densității mari de energie bio-propanolii progresiști drept componente în amestec sunt necesari într-un raport mai mic decât bio-etanolul. Substanța de pornire promițătoare pentru producerea bio-propanolilor progresiști este glicerina brută drept coprodus al preparării biodieselului.

Multe procedee diferite pentru transformarea glicerinei în substanțe chimice de mare valoare respectiv necesare au fost deja testate și analizate, cum sunt oxidarea, esterificarea și hidrogenoliza glicerinei.

Astfel US 8,507,736 B2 prezintă un procedeu pentru obținerea de alcooli cu catenă scurtă din glicerină, care sunt obținuți drept coproduși ai producției de biodiesel. În particular curentul de produs poate să conțină un amestec de etanol, metanol și propanol, în care propanolul reprezintă mai mult de 50 procente din întreaga masă de alcooli monohidrici din curentul de produs. Prelucrarea se poate efectua într-o singură etapă de reacție, care cuprinde atât deshidratarea cât și hidrogenarea. Catalizatorul întrebuințat aici poate să fie un amestec între un catalizator de deshidratare și un catalizator de hidrogenare, în care primul poate să conțină oxizi de tungsten și de zirconiu și ultimul poate să conțină un metal din grupa platinei. Reacția într-o singură etapă trebuie să se efectueze la aproximativ 300°C.

Mai departe US 8,946,458 B2 dezvăluie o serie de catalizatori și procedee și sisteme de reactoare pentru prelucrarea hidrocarburilor conținând acizi. Ca adaos se face referire în special la întrebuințarea de glicerină drept coprodus din producția de biodiesel. Produșii astfel obținuți cuprind printre alții 1-propanol și acetonă. Pentru reacție se întrebuințează un catalizator eterogen de hidrodeoxigenare (HDO), pentru care sunt indicați o multitudine de catalizatori diferiți. Referitor la dotare se menționează că se poate întrebuința un catalizator bimetalic cu platină și molibden pe un suport de tungsten-zirconiu. Ca temperatură de reacție este indicat un domeniu între 100°C și 300°C la o presiune convertită între 4 și 140 bari.

EP 2 016 037 B1 prezintă un procedeu pentru prelucrarea unei șarje apoase, care conține și glicerină, într-un procedeu catalitic într-o etapă și cu întrebuințarea de hidrogen obținut in-situ, pentru obținerea printre altele de alcooli, care cuprind în special etanol și propanol. Ca suport al catalizatorului

se poate întrebuița siliciu sau zirconiu, care pot să fie tratați cu tungsten. În această privință este menționat că întrebuițarea de oxizi, printre alții de zirconiu este preferată. Catalizatorul poate să conțină în afară de aceștia un metal de tranziție, de exemplu platină sau rodiiu. Procedul se desfășoară în două etape chimice, pentru domeniile de temperatură diferite – desigur suprapuse – de între 80 °C și 400 °C respectiv între 100 °C și 300 °C.

CN 101054339 D4 prezintă un procedeu pentru prelucrarea glicerinei drept coprodus al biodiesel la n-propanoli într-un procedeu continuu cu un catalizator pat fix cu mai multe țevi. Drept suport pentru catalizator se întrebuițează printre alții ZrO_2 , la care printre alții tungsten, rodiiu, molibden și platină se întrebuițează drept componente active. Temperatura de reacție se situează între 180 și 360 °C.

Alte procedee sunt dezvăluite de exemplu în US 8,075,642 B2 și DE 10 2008 026 583 A1.

Toate procedeele disponibile până acum prezintă în orice caz unul sau mai multe dezavantaje. Astfel în mod obișnuit este posibil să se prelucereze direct numai glicerină rafinată, nu și glicerină brută sau glicerină purificată. Pentru ca din glicerină brută să se obțină glicerină rafinată, trebuie să fie îndepărtate impuritățile, când desigur nu orice glicerină produsă poate să fie prelucrată mai departe în glicerină rafinată. În mod frecvent ca singură etapă de purificare este recuperat metanolul din glicerină. Pe baza procedului de purificare agresiv, voluminos glicerina brută este pe larg apreciată ca glicerină rafinată. În special nu sunt cunoscuți deloc catalizatori sau cunoscute procedee pentru prepararea unor astfel de catalizatori care să îndeplinescă mulțumitor aceste cerințe, este împiedicată o producție continuă. Astfel de exemplu, conform tehnicii din stadiul tehnicii, sărurile sau sulful din catalizator pot să se depună și prin aceasta să micșoreze acțiunea lui. În plus toate procedeele sunt complexe, au o selectivitate mică sau o reacție scăzută și/sau sunt scumpe de efectuat.

Un scop al invenției este ca toate sau mai multe dintre dezavantajele prezentate mai sus să fie înlăturate și în special să fie furnizate un pocedeu și un dipozitiv precum și un catalizator și un procedeu pentru prepararea unui catalizator cu care atât reacția glicerinei cât și selectivitatea pentru produsul propanol să fie puternic modificate. În plus este un scop ca glicerina, fără o purificare sau o prelucrare necesare să fie mai departe transformată într-un carburant sau într-o componentă amestecabilă într-un carburant. Un alt scop este ca compușii activi catalitic să fie imobilizați la substratul catalizatorului, pentru a se evita ca aceste substanțe active catalitic, care în mod frecvent sunt ușor solubile în apă, să fie dizolvate în decursul procedului. În plus, trebuie să fie posibil ca procedul propus din laborator să fie transferat într-o instalație mare în dimensionare suficientă, adică să poată permite o conversie extinsă corespunzător. Mai departe trebuie să se ajungă la condiții în care producția de coproduși, ca de exemplu produși de dimerizare ca cetone, să fie limitată.

Aceasta s-a realizat printr-un procedeu și un dispozitiv pentru conversia unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli cum s-a descris la început, în care substraturile catalizatorului au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström. Mai departe aceasta s-a realizat printr-un catalizator pentru conversia unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli cum s-a descris la început, în care substraturile catalizatorului au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström și printr-un procedeu pentru prepararea unui catalizator pentru conversia unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli cum s-a descris la început, la care materialele inițiale pentru prepararea substratului catalizatorului au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström, sau materialul inițial pentru prepararea substratului catalizatorului este zeolit USY, în care caz zeolitul USY este delauminizat, astfel că substraturile catalizatorului au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström. Diametrele porilor menționate pot să fie prevăzute și în interiorul substraturilor sau într-o porțiune a acestuia.

Verificările au arătat că prin această metodă de preparare și prin această alegere a unui substrat cu o astfel de mărime a porilor substanțele active catalitic care de altfel sunt solubile în apă, de exemplu acidul silicotungstic, sunt imobilizate la substratul catalizatorului. Aceasta înseamnă că de exemplu la o reacție faza apoasă fluidă, de exemplu sub o presiune 25 până la 50 bari a catalizatorului, în special a catalizatorului de deshidratare nu prin hidratare, adică scoatere prin solubilizare cu apă, pot fi dizolvate, însă rămân imobilizate stabil și prin aceasta centrele active, chiar la efectuarea reacției apoase, rămân disponibile liber și primesc.

În mod avantajos reacția trebuie să se efectueze într-o singură etapă. Primele cercetări au lăsat să se înțeleagă că este necesar un sistem de catalizator combinat, deoarece după reacția de deshidratare trebuie să urmeze o hidratare. De aceea sunt combinate în mod avantajos două sisteme diferite de catalizatori pe un substrat, astfel încât reacția să se poată efectua într-o singură etapă. Imobilizarea substanțelor active catalitic, în special a catalizatorilor de deshidratare, de exemplu a acidului silicotungstic, se efectuează cel mai probabil pe de o parte pe baza acțiunii de schimb fizicochimic, presupus datorită forțelor Van-der-Waals active adsorbitive și pe de altă parte a diametrului ideal al porilor

și în consecință a inaccesibilității substanței active catalitice. După aceea urmează precipitarea substanței active catalitice, în special a catalizatorului de deshidratare, pe baza mărimii moleculei de preferință aproape de suprafață, la care precipitarea se efectuează în special în porii mari și spre deosebire de catalizatorul de hidratare catalizatorul de deshidratare nu mai poate în continuare să pătrundă în substrat.

5 În ceea ce privește procedeul pentru conversia unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli este avantajos atunci când substratul catalizatorului întrebuințat este din peleți extrudați și de preferință aceștia sunt ceramici. Printr-o extrudare și după aceea o condiționare a peleiilor-aproape catalizator se evaporă în mod avantajos agentul liant organic la suprafața substratului aproape fără reziduu și peleții capătă o rezistență corespunzătoare.

10 Conversia amestecului de substanțe care conține glicerină în propanoli se efectuează de preferință cu catalizatorul descris aici mai sus în reactor cu pat fix continuu. În acest fel se poate transporta cel mai mare debit posibil de glicerină și în același timp se realizează o conversie foarte mare la propanoli de peste 85 %. Pe baza imobilizării catalizatorului de deshidratare care de altfel este solubil în apă, făcută posibilă prin substratul special al catalizatorului, activitatea catalizatorului rămâne pe termen lung la acest nivel înalt obținut și intervalele de schimbare a catalizatorului și în consecință timpurile de ședere ale instalației sunt reduse la minimum. De preferință reactorul cu pat fix este cu o singură treaptă.

15 Într-o variantă preferată a procedurii ca substrat al catalizatorului se întrebuințează amestec de oxizi de siliciu, tungsten, zirconiu și/sau aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți (de preferință aluminosilicați și aluminofosfați sintetici), preferabil zeoliți VFI sau VPI-5, zeoliți USY dealuminați și/sau dioxid de aluminiu. Astfel de substraturi ies în evidență în scopul seriei de cercetări ca deosebit de favorabile.

20 În egală măsură este avantajos atunci când catalizatorul are o dotare de platină. Imobilizarea platinei ca a doua substanță activă catalitică a catalizatorului la substrat nu reprezintă conform stadiului tehnicii nicio problemă. Conform actualului stadiu al tehnicii ZrO_2 nu este un catalizator avantajos pentru conversia glicerinei în propanoli, desigur el este avantajos ca material suport pentru catalizator în multe reacții pe baza stabilității lui termice mari, a durității mari și a bunei stabilități în condiții de reducere. Sunt probabil centre acide pentru etapa de deshidratare, în care produșii posibili din glicerină sunt acetol și 3-hidroxiopropionaldehidă. Acidul fosfotungstic ar putea în egală măsură să fie o posibilitate pentru etapa de deshidratare. În mod avantajos un metal catalizator este responsabil pentru hidrogenarea produșilor intermediari. Metalele nobile ca de exemplu platina sunt cunoscute pentru a fi catalizatori de hidrogenare, probabil pentru că ele activează moleculele de hidrogen. Este de asemenea posibil și ruteniul, pentru că el nu reacționează așa de sensibil asupra sulfului așa cum o fac alți catalizatori. Apoi sunt posibile metale comune, ca de exemplu cuprul sau nichelul. În general catalizatorul trebuie să aibă un raport optim de centre acide și centre de hidrogenare și în mod avantajos să fie maximum de rezistent față de otrăvirea catalizatorului. De preferință compoziția catalizatorului constă pe lângă substrat dintr-o parte de platină, ruteniu, cupru sau nichel de 0,5 până la 5 procente în greutate, de preferință între 1 și 3 procente în greutate, deosebit de preferabil în esență de 1,5 procente în greutate, precum și din acid silicotungstic sau din acid fosforotungstic între 5 până la 20 procente în greutate, de preferință între 7,5 și 15 procente în greutate, deosebit de preferabil în esență de 12 procente în greutate.

30 Ca material inițial, adică drept amestec de substanțe care conține glicerină se pot întrebuința glicerină brută, glicerină tehnică și/sau glicerină purificată. Deosebit de avantajos este atunci când se întrebuințează glicerina brută, deoarece aceasta prezintă un preț scăzut și se obține drept coprodus în diferite procese. În plus satisface de obicei numai aceasta prevederile (legale) referitoare la biocombustibili avansați, în special conform Ghidului (EU) 2015/1513, Anexa IX, partea A cunoscut și ca "RED II". Glicerina tehnică se situează în ceea ce privește conținutul de glicerină și partea de impurități între glicerina brută și glicerina purificată.

35 De preferință într-o primă etapă a procedurii amestecul de substanțe care conține glicerină este preluat dintr-un recipient de depozitare și în mod avantajos filtrat, în special ținând cont de calitatea amestecului de substanțe care conține glicerină, în special ținând cont de gradul de impurificare, eventual de substanțele solide nedizolvate conținute în ea precum și de substanțe însoțitoare nedorite pentru a fi îndepărtate. Facultativ amestecul de substanțe care conține glicerină poate să fie centrifugat înainte sau după această etapă. De preferință după aceea amestecul de substanțe care conține glicerină (de preferință prelucrat) este amestecat cu apă și diluat când, de preferință în funcție de structura dorită a beneficiului adus de produs, conținutul de glicerină este stabilit la între 5 și 80 procente, de preferință la între 10 și 60 procente, chiar mai preferabil la între 15 și 50 procente, la care conținutul de glicerină se stabilește față de 0,7 ori până la 0,9 ori din 1-propanolul dorit, cu concentrația posibilă stoichiometrică (cantitatea de substanță) în produsul final. În măsura în care această etapă a fost efectuată, amestecul de substanțe care conține glicerină este în continuare amestecul obținut în această etapă format din amestecul de substanțe care conține glicerină original (de preferință prelucrat) și apă.

Intr-o etapă avantajoasă a procedurii, amestecul de substanțe care conține glicerină este încălzit de preferință printr-un schimbător de căldură, de preferință un economizor, pentru efectuarea reacției cvasiadiabatic de preferință la temperatură între 150 și 300 °C, deosebit de preferabil între 190 și 250 °C, chiar mai preferabil în esență la 220 °C. De preferință amestecul de substanțe care conține glicerină este

amestecat cu hidrogen, de preferință într-un amestecător static, la care hidrogenul este de preferință adăugat în exces pentru a se obține în podusul final de 10 ori până la de 60 ori concentrația dorită, stoichiometric posibilă (cantitate de substanță) de 1-propanol.

După ce s-a efectuat această etapă, amestecul de substanțe care conține glicerină (împreună cu eventualele adaosuri anterioare și purificări) indică amestecul de substanțe amestecat cu hidrogen.

După aceea amestecul de substanțe care conține glicerină este trimis într-un reactor cu pat fix catalitic, de preferință continuu. De aici fluidul de proces (amestecul de substanțe conținând glicerină reacționat) este de preferință trimis de la reactorul cu pat fix la schimbătorul de căldură pentru a înmagazina căldură. Energia de la căldura procesului este în mod avantajos suficientă pentru a garanta preîncălzirea amestecului de substanțe care conține glicerină înainte de convertirea în reactorul cu pat fix pentru a avea loc reacția, deci nu este necesar să se adauge și/sau să fie scoată (cu excepția de la pornirea instalației) nicio energie de reacție externă, ca atare efectuarea reacției se face în mod avantajos adiabatic.

După aceea în mod avantajos mediul de proces se destinde, de preferință la între 0,2 și 0,02 ori, deosebit de preferabil la între 0,1 și 0,03 ori, chiar mai preferabil în esență la 0,04 ori din presiunea inițială. Apoi este recuperat de preferință hidrogenul din amestecul de substanțe reacționat cu ajutorul unui dispozitiv de separare, când hidrogenul recuperat este recomprimat într-un compresor și amestecat cu hidrogenul poaspăt, cel care a fost adăugat în reactorul cu pat fix la amestecul de substanțe înainte de reacție. Aici partea de hidrogen recuperat reprezintă în raport cu totalul hidrogenului introdus pentru reacție de preferință între 50 și 99 procente, deosebit de preferabil între 70 și 97 procente.

În alte etape de procedeu avantajoase din amestecul de substanțe reacționate se poate obține, preferabil fizic, deosebit de preferabil distilativ, o fracție organică țintă, adică apa de proces conținută precum și cea care se formează drept coprodus este îndepărtată și se obțin propanoli curați. De preferință se obțin atât 1-propanol cât și 2-propanol. Curentul de produs conține de preferință între 10 și 22 % în greutate 2-propanol și între 60 și 85 % în greutate 1-propanol, respectiv 20 % în greutate 2-propanol și 70 % în greutate 1-propanol. Se poate totuși să se obțină și numai unul din cei doi. De preferință obținerea de 1-propanol și/sau 2-propanol se realizează peste o cascadă de prelucrare, în care mai întâi este îndepărtată apa din amestecul de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix și se obțin propanoli puri, după care apa de proces îndepărtată se adaugă la o apă proaspătă într-un amestecător de apă, care este de obicei un mixer obișnuit și amestecul de ape deosebit de preferabil este trimis spre utilizare în procedeu într-o etapă timpurie, în special pentru a se amesteca cu amestecul care conține glicerină în amestecător, la care din nou de preferință apa de proces recuperată are o parte între 80 și 100 procente, de preferință între 90 și 100 procente în totalul apei utilizate în procedeu. Este posibil de asemenea alternativ sau suplimentar ca fracțiile organice țintă obținute să fie întrebuințate într-o altă etapă de procedeu, pentru a construi hidrocarburi cu catenă mai lungă, adică pentru a le oligomeriza.

De preferință conversia în reactorul cu pat fix se efectuează la o temperatură între 150 și 300 °C, de preferință între 190 și 250 °C, deosebit de preferabil între 210 și 230 °C. Experiențele au arătat că reacția la temperaturi mai scăzute a fost puțină, în timp ce prin contrast temperaturile mari au determinat o selectivitate mică pentru propanoli, iar la intervalele de temperaturi menționate, în special la intervalul de la 210 până la 230 °C, a fost o bună eficiență în ceea ce privește raportul optim între consumul de energie, conversie și selectivitate.

Intr-o variantă preferată conversia în reactorul cu pat fix se efectuează la o presiune între 10 și 100 bari, de preferință între 15 și 75 bari, chiar mai preferabil între 25 și 50 bari, întrucât în aceste condiții de asemenea se poate obține o eficiență deosebit de bună.

Fluxul de produs obținut prin procedeu conform invenției conține în special între 0,1 și 5 % în greutate MeOH, între 3 și 6 % în greutate EtOH, între 10 și 22 % în greutate 2-propanol, între 3 și 6 % în greutate acetonă și între 60 și 85 % în greutate 1-propanol. Se ajunge de preferință la un conținut de glicerină în produs mai mic de 0,05 % în greutate.

Intr-un exemplu de realizare s-a întrebuințat glicerină brută, al cărei analize chimice indică următoarea compoziție:

Na: 0,13 % în greutate
Ca: <0,01 % în greutate
K: 0,61 % în greutate
Al: <0,001 % în greutate
Si: <0,001 % în greutate
Fe: 0,0004 % în greutate
Cr: <0,0001 % în greutate

Ni: <0,0001 % în greutate
 S: 0,5548 % în greutate
 Cl: <0,0001 % în greutate
 V: <0,001 % în greutate
 Zn: <0,001 % în greutate
 carbon: 32,30 % în greutate
 hidrogen: 9,80 % în greutate
 apă: 14,0 % în greutate
 conținut de glicerină: 79,9 % în greutate
 număr de acid: 0,45 mg KOH/g

Procesul în acest exemplu de realizare s-a efectuat cu un sistem WHSV (Weight Hourly Space Velocity) de 0,80 pe oră, un raport între hidrogen și glicerină de 33 mol/mol, o temperatură medie de reacție de 220 °C, la care în reactor temperatura a variat între 217 și 225 °C, și o presiune de 50 bari. Prin aceasta s-a obținut următoarea compoziție a produsului:

MeOH: 0,3 % în greutate
 EtOH: 5,6 % în greutate
 2-propanol: 13,9 % în greutate
 acetonă: 5,5 % în greutate
 1-propanol: 74,6 % în greutate

Aici au fost îndepărtate urme de analiți, de părți componente anorganice precum și apa printr-o distilare extractivă.

Conversia este dependentă de WHSV respectiv de raportul molar între hidrogen și glicerină și de temperatură. Cu rol de exemplu s-au realizat următoarele conversii:

Exemplul 1: WHSV: 0,07 pe oră; raport între hidrogen și glicerină: 133 mol/mol

Temperatura [°C]	200	225	250
Conversia [%]	100	100	100

Exemplul 2: WHSV: 0,07 pe oră; raportul între hidrogen și glicerină: 66 mol/mol

Temperatura [°C]	200	225	250
Conversia [%]	75	100	100

Exemplul 3: WHSV: 0,15 pe oră; raportul între hidrogen și glicerină: 32 mol/mol

Temperatura [°C]	200	225	250
Conversia [%]	58	99	100

Exemplul 4: WHSV: 0,21 pe oră; raportul între hidrogen și glicerină: 33 mol/mol

Temperatura [°C]	200	225	250
Conversia [%]	22	80	96

Conversia (în %) a fost calculată ca (glicerină (intrată) - glicerină (ieșită))/glicerină (ieșită)*100. Temperaturile mai mari favorizează conversii mai mari. Tot astfel rapoartele molare mai mari favorizează conversii mai mari. Glicerina se poate converti până la peste 80 % în greutate în propanoli, de preferință până la peste 90 % în greutate.

Ținând cont de dispozitivul conform invenției pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină într-un reactor cu pat fix în propanoli este avantajos atunci când substraturile catalizatorului sunt de preferință peleți extrudați ceramici.

Mai departe este avantajos când substraturile catalizatorului sunt oxizi micști de siliciu, tungsten, zirconiu și/sau aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, zeolit USY dealuminat și/sau dioxid de aluminiu. De asemenea este avantajos când substratul prezintă o dotare cu platină. În plus este preferabil ca reactorul cu pat fix să fie potrivit pentru lucru continuu.

Dispozitivul este prevăzut de preferință cu unul sau cu mai multe din următoarele obiecte:

un recipient de depozitare pentru amestecul de substanțe care conține glicerină,
 un dispozitiv de filtrare pentru îndepărtarea din amestecul de substanțe care conține glicerină a
 substanțelor solide nedizolvate și/sau a substanțelor însoțitoare nedorite,
 un prim amestecător pentru diluarea amestecului de substanțe care conține glicerină cu apă,
 un schimbător de căldură, de preferință un economizor, pentru încălzirea amestecului de
 substanțe care conține glicerină,
 un al doilea amestecător, de preferință static, pentru tratarea amestecului de substanțe care
 conține glicerină cu hidrogen,
 o conductă pentru returnarea amestecului de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix la
 schimbătorul de căldură,
 un aparat de separare pentru recuperarea hidrogenului din amestecul de substanțe reacționate în
 reactorul cu pat fix și de preferință un compresor pentru comprimarea hidrogenului recuperat, care poate
 să fie adăugat la un hidrogen ca substanță inițială și amestecat cu acesta,
 o cascadă de prelucrare 11, care cu ajutorul agenților de extracție separă propanolii puri și apa de
 proces, la care agenții de extracție pentru circuitul de extracție sunt returnați în cascada de prelucrare și de
 preferință se returnează și apa de proces, în mod avantajos pentru o nouă utilizare, pentru a prepara în
 amestecător un amestec de substanțe diluat care conține glicerină.

Cu privire la catalizatorul conform invenției pentru conversia catalitică a unui amestec de
 substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix este avantajos atunci când
 substraturile, de preferință ceramice, sunt peleți extrudați. În plus este avantajos atunci când substraturile
 catalizatorului sunt oxizi micști de siliciu, tungsten, zirconiu și/sau aluminiu, de preferință dioxid de
 zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, zeolit
 USY dealuminat și/sau dioxid de aluminiu și de preferință au o dotare cu platină și/sau catalizatorul este
 adecvat pentru funcționarea continuă a reactorului cu pat fix.

Cu privire la procedeul conform invenției pentru prepararea unui catalizator pentru conversia
 catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix este
 important ca materialele de bază pentru substrat să aibă deja o mărime a porilor adecvată, în special un
 diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de
 preferabil în esență de 15 Ångström, astfel că în cele din urmă diametrul porilor la suprafața substratului
 să fie între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil în esență de
 15 Ångström. În cazul în care diametrul porilor materialului de bază nu se situează în domeniul
 corespunzător, așa cum aceasta este în cazul zeoliților USY, este necesar ca mai întâi diametrul porilor să
 fie adus la o mărime adecvată prin măsuri adecvate, în special prin dealuminare. Zeoliții USY sunt așa
 numiți (Y-)zeoliți ultrastabilizați. Aceștia au de obicei o mărime a porilor prea mică, sunt totuși extrem
 de stabili mecanic. Această proprietate este relevantă în special în conversia extinsă, de exemplu pe baza
 reactoarelor înalte și a necesității presiunii prin greutatea proprie. Când acești zeoliți USY sunt
 dealuminați, adică o anumită parte a legăturilor aluminosilicat sunt ulterior îndepărtate chimic, mărimea
 porilor poate să se extindă adecvat, în special la diametrele porilor dorite menționate la suprafața
 substratului. Lărgimea porilor, stabilitatea mecanică și potențialul pentru acțiunile de schimbare a
 suprafeței, respectiv adsorbția izotermă pentru imobilizarea de exemplu a acidului silicotungstic sunt în
 ansamblu criteriile corespunzătoare pentru alegerea materialului substratului. În ce privește întrebuințarea
 zeoliților USY, la care mărimea inițială a porilor nu este cea corectă, ca material de bază pentru
 producerea substratului catalizatorului este avantajos să se efectueze dealuminarea cu un agent de
 complexare, în special cu EDTA.

Este avantajos atunci când drept materiale de bază pentru substraturi (materialul suport) ale
 catalizatorului sunt întrebuințați oxizi micști de siliciu, tungsten, zirconiu și/sau aluminiu, de preferință
 dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-
 5, zeolit USY dealuminat și/sau dioxid de aluminiu.

De preferință mai întâi sunt prelucrați lianții organici în materialele de bază, care se află în
 formă pulverulentă, aceștia sunt frământați până la o masă de bază omogenă și agenții organici în final
 sunt scoși prin ardere în esență fără a lăsa urme, în special în esență fără urme pe suprafața substratului.
 Ca liant organic se întrebuințează de preferință o dispersie, deosebit de preferabil o nano-dispersie, din
 polimeri, de preferință polistiren și se întrebuințează apă, la care partea de polimer de preferință este mai
 mică de 5 procente în greutate, deosebit de preferabil mai mică de 1 procent în greutate în dispersie.
 După aceea din masa de bază sunt extrudați peleți de preferință sub o presiune între 5 și 120 bari, deosebit
 de preferabil între 20 și 100 bari, chiar mai preferabil între 40 și 80 bari, la un diametru între 1 și 8 mm,
 de preferință între 2 și 6 mm, deosebit de preferabil între 3 și 4 mm și/sau cu o lungime între 0,25 și 4 cm,
 de preferință între 0,4 și 3 cm, deosebit de preferabil între 0,5 și 2 cm, iar apoi de preferință peleții sunt
 condiționați la o temperatură între 400 și 1000 °C, de preferință între 500 și 750 °C, chiar mai preferabil

în principal la 600 °C pe o perioadă de timp între 24 și 168 ore, de preferință între 36 și 96 ore, chiar mai preferabil în principal timp de 48 ore.

În plus este avantajos atunci când peleții substrat extrudați sunt impregnați cu platină, când pentru 1000 g material substrat se întrebuițează de preferință între 0,5 și 3 litri, de preferință în principal 1,5 litri de soluție apoasă de între 15 și 300 mmol/l, de preferință în principal 75 mmol/l $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pentru impregnare. Apoi peleții sunt de preferință uscați, când aceasta se efectuează la o temperatură între 60 și 120 °C, de preferință în principal la 90 °C. În final peleții în mod avantajos sunt calcinați la temperaturi între 250 și 450 °C, de preferință în principal la 350 °C timp între 6 și 24 ore, de preferință în esență 12 ore.

După aceea este avantajos să se facă o impregnare finală a substratului dotat cu platină cu între 0,5 și 3 litri de preferință în principal 1,5 litri între 25 și 100 mmol/l, de preferință în esență 50 mmol/l soluție apoasă de acid silicotungstic pentru fixarea la suprafață a catalizatorului de deshidratare, urmată de preferință de uscarea la între 60 și 120 °C, de preferință în principal la 90 °C și de preferință de calcinarea finală la între 250 și 450 °C, de preferință în principal la 350 °C un timp între 6 și 24 ore, de preferință în principal 12 ore.

Prin această metodă de preparare și prin alegerea substraturilor cu mărirea porilor definită mai sus încercările au arătat că de altminteri au fost imobilizați bine catalizatori solubili în apă, în special catalizatori de deshidratare, ca de exemplu acidul silicotungstic, pe substratul de catalizator. Aceasta înseamnă că la reacția care se efectuează în fază lichidă, apoasă și sub presiunea menionată mai sus catalizatorul de deshidratare nu se poate dizolva prin hidratare, ci rămâne imobilizat stabil și centrele lui active rămân în continuare accesibile. Imobilizarea catalizatorului de deshidratare, în special de către acidul silicotungstic, se efectuează cel mai probabil pe baza acțiunii de schimb fizicochimice pe de o parte (probabil forțe van der Waals active adsorbitive) și a diametrului ideal al porilor și în consecință a independenței catalizatorului de deshidratare pentru hidratare pe de altă parte.

O posibilitate alternativă o reprezintă co-extruderea catalizatorului de deshidratare, de exemplu oxizi de silicotungsten, direct în materialul suport, de exemplu dioxid de zirconiu, astfel că în consecință pentru o impregnare ulterioară nu va trebui să se ia în considerație diametrul porilor. Această alternativă a fost totuși îndepărtată ca foarte costisitoare și complexă.

Invenția este în continuare încă mai detaliat explicată în legătură cu un exemplu de realizare preferat reprezentat în figură, pe baza căruia totuși nu trebuie să se facă nicio restrângere în niciun fel. În detaliu figura prezintă:

Fig. 1 o formă de realizare preferată a procedurii și a dispozitivului pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix.

Fig. 1 prezintă o formă de realizare preferată a dispozitivului 1 pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix 2. Ca material inițial se întrebuițează în special glicerină brută, care este preluată dintr-un recipient de depozitare 3. După aceea amestecul de substanțe care conține glicerină este trimis, de preferință cu o pompă, într-un dispozitiv de filtrare 4, în care el este filtrat când, în funcție de calitatea amestecului de substanțe care conține glicerină, substanțele solide nedizolvate conținute în el precum și substanțe însoțitoare nedorite sunt îndepărtate. În exemplul de realizare concret dispozitivul de filtrare constă din două filtre așezate redundant clătibile ulterior, la care în fața fiecăruia dintre filtrele clătibile este așezat de preferință un ventil de reglare. După aceea amestecul de substanțe filtrat care conține glicerină este amestecat cu apă într-un recipient de amestecare 5 și diluat, când conținutul de glicerină rezultat este de preferință între 10 și 60 procente. Recipientul de amestecare 5 este prevăzut cu un ventil de siguranță (ventil de suprapresiune).

Apoi amestecul de substanțe filtrat și diluat care conține glicerină este încălzit într-un economizor – schimbător de căldură 6, spre care amestecul de substanțe care conține glicerină este adus cu ajutorul unei pompe, iar pe urmă este transferat în amestecătorul 7 cu hidrogen și în mod avantajos în final este trimis la un răcitor. Pe urmă acest amestec este trimis în reactorul continuu, catalitic, cu pat fix 2, care la rândul lui de preferință este prevăzut cu un ventil de siguranță. Amestecul de substanțe reacționat este trimis printr-o conductă 8 în schimbătorul de căldură 6 pentru a introduce căldură. Aici oferă pentru preîncălzire amestecului de substanțe care conține glicerină, filtrat și amestecat, energia căldurii de evacuare a procesului și de obicei nu este necesar să se adauge nicio energie de reacție externă. Prin aceasta conducerea reacției se realizează adiabatic. O preluare a acestei are loc bine înțeles în timpul procesului de pornire.

După aceea amestecul de substanțe reacționat este trimis printr-un ventil rapid al unui aparat de separare 9, în special un separator abur – lichid respectiv o cameră de evacuare, pentru recuperarea hidrogenului din amestecul de substanțe reacționat din reactorul cu pat fix. Curentul gazos reciclat de hidrogen este trimis printr-un răcitor de aer și componentele însoțitoare organice ușor volatile recondensează în recipientul de separare. După aceea o parte din curentul gazos de hidrogen reciclat, pentru scoaterea produșilor însoțitori gazoși (în special predominând propanul) după un ventil de reglare este arsă, la care partea arsă din curentul gazos de hidrogen reciclat este sub 0,5 % și deosebit de

preferabil este sub 0,1 %. Apoi hidrogenul recuperat este recomprimat într-un compresor 10 și este amestecat cu hidrogen proaspăt, cu care amestecul de substanțe care conține glicerină este amestecat în amestecătorul static 7, la care partea de hidrogen reciclat față de hidrogenul introdus într-un ciclu este de preferință între 70 și 97 procente.

Din amestecul de substanțe reacționat se poate ca într-o cascadă de prelucrare 11, la care este adus amestecul de substanțe reacționat trecut printr-un schimbător de căldură și un răcitor, în final să se obțină propanoli puri precum și agenții de extracție pentru circuitul de extracție în aceeași cascadă de prelucrare sunt recuperați și, de asemenea, este recuperată apa de proces pentru noua întrebuințare la prepararea unui amestec de substanțe diluat care conține glicerină, la care apa de proces recuperată este amestecată într-un amestecător de apă 12 cu apă proaspătă și apoi este adăugată la amestecul de substanțe care conține glicerină în amestecătorul 5. De preferință partea de apă de proces recuperată în totalul de apă întrebuințată într-un ciclu este între 80 și 100 procente, mult mai preferabil între 90 și 100 procente.

Amestecul de substanțe reacționat trimis spre cascada de prelucrare 11 trece mai întâi printr-un ventil de reglare și este trimis spre un dispozitiv de separare care adaugă și toluen ca agent de extracție și în care apa de proces se separă de amestecul de substanțe reacționat, care după aceea așa cum s-a explicat deja mai sus trece printr-un ventil de reglare și este trimisă la amestecătorul de apă 12, unde printr-un alt ventil de reglare este scoasă apa murdară. Apoi de la dispozitivul de separare un amestec de propanoli și toluen este trimis la o primă coloană de extracție, în care se introduce de asemenea N-metil-2-pirolidonă (NMP) ca agent de extracție. În aceasta produsul de cap conținând fracția țintă (propanolii) este scos la 108°C și după aceea printr-o coloană de condensare sunt obținuți la 30°C propanolii. După aceea din prima coloană de extracție un amestec de toluen și NMP se separă într-o coloană de evaporare, de exemplu la o temperatură de 160°C și se adaugă la o a doua coloană de extracție, de exemplu la 134°C. În această a doua coloană de extracție este scos produsul de fund și restul de toluen este distilat și trimis la a doua coloană de extracție din nou pentru furnizarea de energie, și în continuare NMP neevaporată, la aproximativ 232 °C, cu ajutorul unei pompe este amestecată cu NMP proaspătă într-un amestecător static, este trimisă din nou la prima coloană de extracție pentru a separa propanolii. În a doua coloană de extracție de asemenea produsul de cap este scos și toluenul la sub 125 °C este condensat și cu ajutorul unei pompe și a unui amestecător static este amestecat cu toluen proaspăt și trimis la dispozitivul de separare ca agent de extracție.

Exemplul de realizare reprezentat în figură și în legătură cu acesta explicațiile date servesc pentru explicarea invenției și nu sunt limitative pentru invenție. Temperaturile indicate în exemplul de realizare trebuie înțelese exclusiv cu rol de exemplu, sunt posibile și alte temperaturi.

(56) Referințe bibliografice citate în raportul de documentare:

- WANG ET AL.: "Catalytic transformation of glycerol to 1-propanol by combining zirconium phosphate and supported Ru catalysts", RCS ADVANCES, Bd. 6, 16. März 2016 (2016-03-16), Seiten 29769-29777, XP002790322,
- WO-A1-2013/163561
- CN-B- 103 706 392
- XUFENG LIN ET AL: "Hydrogenolysis of Glycerol by the Combined Use of Zeolite and Ni/Al 2 O 3 as Catalysts: A Route for Achieving High Selectivity to 1-Propanol", ENERGY & FUELS., Bd. 28, Nr. 5, 15. Mai 2014 (2014-05-15), Seiten 3345-3351, XP055428009, WASHINGTON, DC, US. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef500147k

(57) Revendicări:

1. Procedeu pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix (2), în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, **caracterizat prin aceea că** substraturile au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström, la care catalizatorul conține acid silicotungstic sau acid fosfotungstic.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** substraturile sunt peșteți extrudați și de preferință sunt ceramice; și/sau

caracterizat prin aceea că conversia amestecului de substanțe care conține glicerină în reactorul cu pat fix (2), care de preferință este într-o singură treaptă, se efectuează continuu.

3. Procedeu conform uneia din revendicările 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** drept substraturi ale catalizatorului se întrebuițează oxizi micști de siliciu, de tungsten, de zirconiu și/sau de aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, zeoliți USY dealuminați și/sau dioxid de aluminiu, la care de preferință catalizatorul prezintă o dotare cu platină, și/sau

caracterizat prin aceea că amestecul de substanțe care conține glicerină este glicerină brută, glicerină tehnică sau glicerină purificată.

4. Procedeu conform uneia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** procedeul conține una sau mai multe din următoarele etape:

scoaterea amestecului de substanțe care conține glicerină dintr-un recipient de depozitare (3),

filtrarea amestecului de substanțe care conține glicerină, prin care sunt îndepărtate de preferință substanțele solide nedizolvate și/sau substanțe însoțitoare diluate conținute în acesta, și/sau

amestecarea amestecului de substanțe care conține glicerină cu apă în mixerul (5), unde concentrația glicerinei este stabilită de preferință între 5 și 80 procente, deosebit de preferabil între 10 și 60 procente, chiar mai preferabil între 15 și 50 procente; și/sau

caracterizat prin aceea că procedeul cuprinde una sau mai multe din următoarele etape:

încălzirea amestecului de substanțe care conține glicerină cu un schimbător de căldură (6), de preferință un economizor,

amestecarea cu hidrogen a amestecului de substanțe care conține glicerină, de preferință într-un amestecător static (7),

returnarea căldurii amestecului de substanțe convertite în reactorul cu pat fix (2) la schimbătorul de căldură (6) pentru transmiterea căldurii la amestecul de substanțe care conține glicerină înainte de conversie, astfel că procedeul se desfășoară adiabatic.

5. Procedeu conform uneia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** în amestecul de substanțe care a reacționat în reactorul cu pat fix (2) este recuperat hidrogenul printr-un aparat de separare (9) din amestecul de substanțe care a reacționat în reactorul cu pat fix (2), în care de preferință după aceea hidrogenul recuperat este recomprimat într-un compresor (10) și adăugat la un hidrogen proaspăt, în care amestecul de hidrogen este întrebuițat deosebit de preferabil într-o etapă timpurie în procedeu și chiar mai preferat hidrogenul recuperat reprezintă o parte între 50 și 99 procente, de preferință între 70 și 97 procente din totalul hidrogenului întrebuițat în procedeu; și/sau

caracterizat prin aceea că

din amestecul de substanțe care au reacționat în reactorul cu pat fix (2) se obțin propanoli, de preferință atât 1-propanol cât și 2-propanol, de preferință apa din amestecul de substanțe care au reacționat în reactorul cu pat fix (2) este mai întâi îndepărtată printr-o cascadă de prelucrare (11) și se obțin propanoli puri, la care apa de proces separată este adăugată unei ape proaspete într-un amestecător de apă (12) și amestecul de apă deosebit de preferabil este întrebuițat în procedeu într-o etapă anterioară, în special pentru amestecare în amestecătorul (5), și chiar mai preferabil apa de proces recuperată are o parte între 80 și 100 procente, de preferință între 90 și 100 procente din apa întrebuițată în total în procedeu și/sau

din amestecul de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix (2) se formează hidrocarburi cu catenă mai lungă, de preferință oligomerizate.

6. Procedeu conform uneia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** reacția din reactorul cu pat fix (2) se efectuează la o temperatură între 150 și 300 °C, de preferință între 190 și 250 °C, deosebit de preferabil între 210 și 230 °C; și/sau **caracterizat prin aceea că** reacția din reactorul cu pat fix (2) se efectuează la o presiune între 10 și 100 bari, de preferință între 15 și 75 bari, deosebit de preferabil între 25 și 50 bari.

7. Dispozitiv (1) pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină, de preferință glicerină brută, în propanoli într-un reactor cu pat fix (2), în care dispozitivul este prevăzut cu un catalizator și substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, **caracterizat prin aceea că** substraturile au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil în esență de 15 Ångström, la care substraturile sunt peleți extrudați și de preferință ceramici, la care catalizatorul conține acid silicotungstic sau acid fosfotungstic.

8. Dispozitiv (1) conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** substraturile catalizatorului conțin amestecuri de oxizi de siliciu, de tungsten, de zirconiu și/sau de aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau de aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, zeoliți USY dealuminați și/sau dioxid de aluminiu, și de preferință au o dotare cu platină, la care reactorul cu pat fix (2) este adecvat pentru funcționare continuă.

9. Dispozitiv (1) conform uneia din revendicările 7 sau 8, **caracterizat prin aceea că** dispozitivul este prevăzut cu:

un recipient de depozitare (3) pentru amestecul de substanțe care conține glicerină,
 un dispozitiv de filtrare (4) pentru îndepărtarea din amestecul de substanțe care conține glicerină a substanțelor solide nedizolvate și/sau a substanțelor însoțitoare nedorite,
 un prim amestecător (5) pentru diluarea amestecului de substanțe care conține glicerină cu apă,
 un schimbător de căldură (6), de preferință un economizor, pentru încălzirea amestecului de substanțe care conține glicerină,
 un al doilea amestecător (7) de preferință static, pentru tratarea amestecului de substanțe care conține glicerină cu hidrogen,
 o conductă (8) pentru returnarea amestecului de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix la schimbătorul de căldură,
 un aparat de separare (9) pentru recuperarea hidrogenului din amestecul de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix (2) și de preferință un compresor (10) pentru comprimarea hidrogenului recuperat, și/sau

cascadă de prelucrare (11) pentru obținerea fracției de propanoli pură precum și, de preferință, pentru recuperarea apei de proces din amestecul de substanțe reacționate în reactorul cu pat fix (2), pentru amestecarea cu apă proaspătă în amestecătorul de apă (12), după care amestecul de apă astfel obținut este de preferință retrimis la amestecătorul (5).

10. Catalizator pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix (2), în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, **caracterizat prin aceea că** substraturile au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil de 15 Ångström, la care catalizatorul conține acid silicotungstic sau acid fosfotungstic.

11. Catalizator conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că** substraturile sunt peleți extrudați și de preferință sunt ceramice, la care

substraturile catalizatorului au de preferință oxizi micști de siliciu, de tungsten, de zirconiu și/sau de aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau zeoliți aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, zeoliți USY dealuminați și/sau dioxid de aluminiu și de preferință prezintă o dotare cu platină, și/sau

catalizatorul este adecvat pentru funcționarea continuă a reactorului cu pat fix (2).

12. Procedeu pentru prepararea unui catalizator conform uneia din revendicările 10 sau 11 pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix, în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, **caracterizat prin aceea că** materialele de bază pentru prepararea substraturilor catalizatorului au un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil în esență de 15 Ångström, **și că** substratul este prevăzut cu acid silicotungstic sau acid fosfotungstic.

13. Procedeu conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** drept materiale de bază pentru substrat se întrebuintează oxizi micști de siliciu, de tungsten, de zirconiu și/sau de aluminiu, de preferință dioxid de zirconiu, zeoliți aluminosilicat și/sau zeoliți aluminofosfat, de preferință zeoliți VFI și/sau zeoliți VPI-5, și/sau dioxid de aluminiu.

14. Procedeu pentru prepararea unui catalizator conform uneia din revendicările 10 sau 11 pentru conversia catalitică a unui amestec de substanțe care conține glicerină în propanoli într-un reactor cu pat fix, în care substraturile catalizatorului conțin materiale anorganice și/sau oxizi de metale, **caracterizat prin aceea că** materialul de bază pentru poducerea substratului catalizatorului conține zeolit USY, în care zeolitul USY este dealuminat, astfel că substratul catalizatorului are un diametru al porilor la suprafață între 10 și 25 Ångström, de preferință între 12 și 20 Ångström, deosebit de preferabil în esență de 15 Ångström, **și că** substratul este prevăzut cu acid silicotungstic sau acid fosfotungstic.

15. Procedeu conform uneia din revendicările 12 la 14, **caracterizat prin aceea că** prepararea catalizatorului cuprinde una sau mai multe din etapele:

încorporarea lianților organici, care după aceea sunt arși complet fără a lăsa rezidii, la care de preferință lianții organici sunt introduși în materialele de bază, care se află de preferință în formă pulverulentă, și acestea după aceea sunt frământate omogen într-o masă de bază, în care ca lianți organici se întrebuintează de preferință o dispersie, deosebit de preferabil o nano-dispersie de polimeri, de preferință polistiren, și apă, în care de preferință partea de polimer este mai mică de 5 procente în greutate, deosebit de preferabil mai mică de 1 procent în greutate în dispersie,

extrudarea peletilor de preferință sub o presiune între 5 și 120 bari, deosebit de preferabil între 20 și 100 bari, chiar mai preferabil între 40 și 80 bari, la un diametru între 1 și 8 mm, de preferință între 2 și 6 mm, deosebit de preferabil între 3 și 4 mm și/sau cu o lungime între 0,25 și 4 cm, de preferință între 0,4 și 3 cm, deosebit de preferabil între 0,5 și 2 cm și de preferință condiționarea peletilor la o temperatură între 400 și 1000 °C, de preferință între 500 și 750 °C, chiar mai preferabil la 600 °C pe o perioadă de timp între 24 și 168 ore, de preferință între 36 și 96 ore, chiar mai preferabil pentru 48 ore,

impregnarea substratului extrudat cu platină, la 1000 g material substrat de preferință cu între 0,5 și 3 litri, preferabil 1,5 litri de soluție apoasă având între 15 și 300 mmol/l, de preferință 75 mmol/l $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de preferință după aceea uscarea la temperatură între 60 și 120 °C, preferabil la 90 °C și de preferință după aceea calcinarea pentru între 6 și 24 ore, de preferință 12 ore la temperatură între 250 și 450 °C, de preferință la 400 °C, și/sau

impregnarea substratului dotat cu platină cu între 0,5 și 3 litri, de preferință cu 1,5 litri având între 25 și 100 mmol/l, de preferință 50 mmol/l soluție apoasă de acid silicotungstic pentru fixarea catalizatorului de deshidratare, de preferință urmată de uscare la între 60 și 120 °C, preferabil la 90 °C și de preferință calcinarea ulterioară la între 250 și 450 °C, preferabil la 350 °C o perioadă între 6 și 24 ore, preferabil 12 ore.

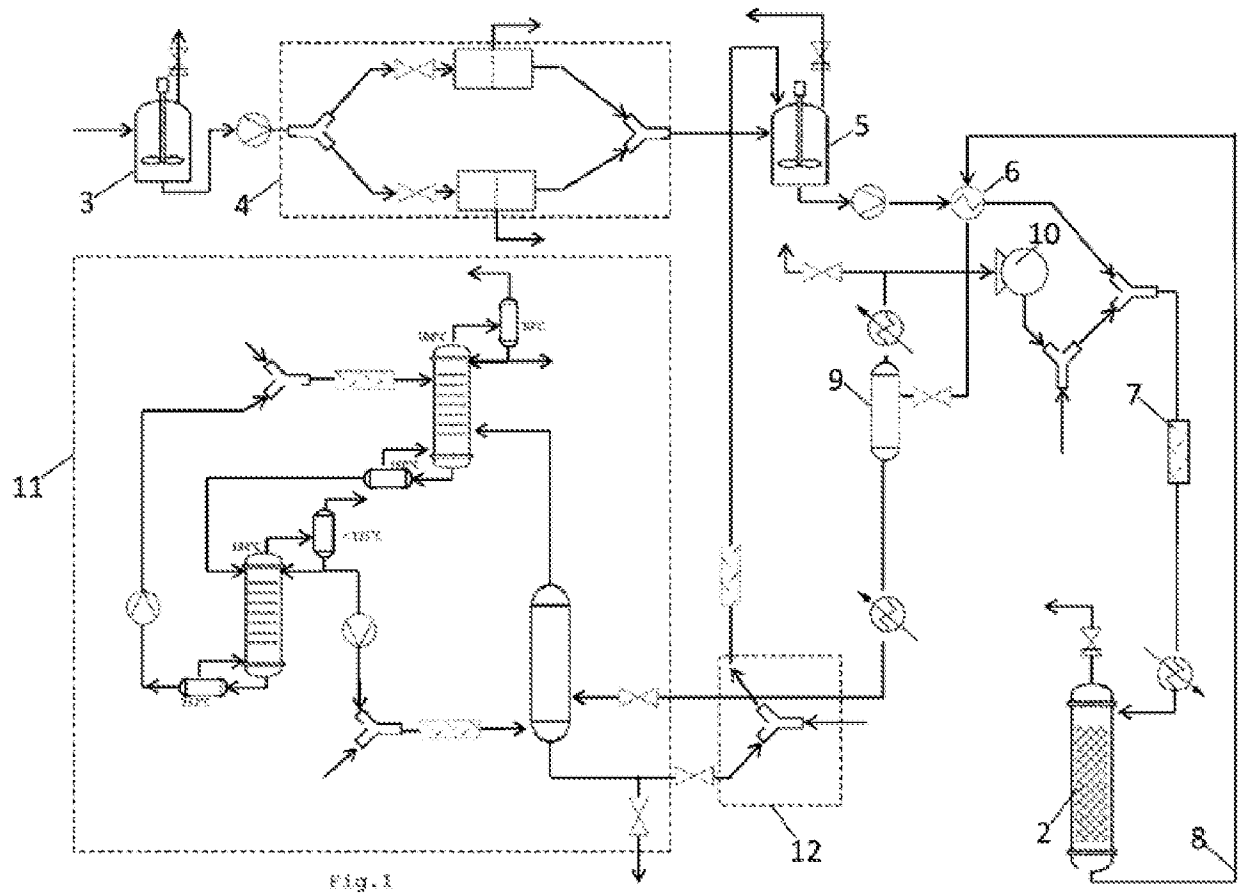


Fig. 1