

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246995 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442985**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.06.03 BUP 23/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.22 WUP 16/2025**

(51) MKP:

B01J 23/46 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ POLSKIEJ
AKADEMII NAUK, Warszawa, PL
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
EWA IWANEK, Warszawa, PL
MAREK GLIŃSKI, Warszawa, PL
ZBIGNIEW KASZKUR, Warszawa, PL
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL
-

(54) Tytuł:

Heterogeniczny katalizator rutenowy, sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru

PL 246995 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest heterogeniczny katalizator rutenowy, sposób jego otrzymywania i zastosowanie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru. Wynalazek w szczególności dotyczy heterogenicznego katalizatora zawierającego tlenek rutenu naniesiony na tlenek ceru modyfikowany jonami cyrkonu i dotowany jonami metali alkalicznych.

W stanie techniki znane są sposoby syntezy katalizatora o odpowiednich właściwościach katalitycznych, na którego aktywność wpływają głównie takie parametry jak: skład nośnika i warunki prowadzenia syntezy, w tym temperatury, pH oraz kolejności wykonania poszczególnych etapów. Układy zawierające ruten mają zazwyczaj postać kompleksów metaloorganicznych.

Homogeniczne katalizatory rutenowe są badane pod kątem aktywności w licznych reakcjach chemicznych, zwłaszcza stosowane są m.in. w reakcji metatezy [K. Song, K. Kim, D. Hong, J. Kim, C.E. Heo, H.I. Kim, S. H. Hong, Highly active ruthenium metathesis catalysts enabling ring-opening metathesis polymerization of cyclopentadiene at low temperatures. *Nature Commun.* 10 (2019) 3860; M. Patrzalek, A. Zasada, A. Kajetanowicz, K. Grela, Tandem Olefin Metathesis/ α -Ketohydroxylation Revisited. *Catalysts* 11 (2021) 719; M. Kojima, M. Abdellatif, K. Nomura, Synthesis of Semicrystalline Long Chain Aliphatic Polyesters by ADMET Copolymerization of Dianhydro-D-glucityl bis(undec-10-enoate) with 1,9-Decadiene and Tandem Hydrogenation. *Catalysts* 11 (2021) 1098] i fotokatalizie [G. Han, G. Li, J. Huang, C. Han, C. Turro, Y. Sun, Two-photon-absorbing ruthenium complexes enable near infrared light-driven photocatalysis. *Nature Commun.* 13 (2022) 2288]. Katalizatory te, mimo znacznej aktywności, mają jednak liczne wady takie jak potrzeba zastosowania toksycznych rozpuszczalników oraz problemy z odseparowaniem katalizatora od reszty mieszaniny poreakcyjnej, dlatego w celach aplikacyjnych przodują głównie katalizatory heterogeniczne.

Katalizatory heterogeniczne zawierające ruten naniesiony na przykład na TiO_2 lub węgiel aktywny, dotychczas badane były w różnych reakcjach chemicznych, takich jak utlenianie tlenku węgla [H. Over, Y.D. Kim, A. P. Seitonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Mor-gante, G. Ertl, Atomic-Scale Structure and Catalytic Reactivity of the RuO (110) Surface. *Science* 25 (2000) 1474-1476; H. Öström, H. Öberg, H. Xin, J. LaRue, M. Beye, M. Dell'Angela, J. Gladh, M.L. Ng, J.A. Sellberg, S. Kaya, F. Sorgenfrei, G. Mercurio, D. Nordlund, W.F. Schlotter, A. Föhlisch, M. Wolf, W. Wurth, M. Persson, J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, Probing the Transition State Region in Catalytic CO Oxidation on Ru. *Science* 347 (2015) 978-982], metanizacja tlenku węgla [E. Truszkiewicz, K. Kowalczyk, A. Dębska, D. Wojda, E. Iwanek, L. Kępiński, B. Mierzwa, Methanation of CO on Ru/graphitized-carbon catalysts: Effects of the preparation method and the carbon support structure. *Int. J. Hydr. Energy* 45 (2020) 31985-31999], metanizacja CO_2 [F. Wang, S. He, H. Chen, B. Wang, L. Zheng, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan Active Site Dependent Reaction Mechanism over Ru/CeO_2 Catalyst toward CO_2 Methanation. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6298-6305] oraz katalityczne utlenianie amoniaku [J.H. Shin, G.J. Kim, S.C. Hong, Reaction properties of ruthenium over Ru/TiO_2 for selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144906]. Niemniej jednak dotychczas w stanie techniki nie wykorzystywano katalizatorów heterogenicznych zawierających ruten w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Celem wynalazku jest zapewnienie wysokiej aktywności heterogenicznego katalizatora w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru, w szczególności w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru z 2-pentanolu do acetofenonu.

W toku prac badawczych stwierdzono, że tlenek rutenu bardzo dobrze wiąże się ze stałym nośnikiem będącym tlenkiem ceru modyfikowanym jonami cyrkonu, a uzyskane układy są bardzo aktywne w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Przedmiotem wynalazku jest heterogeniczny katalizator rutenowy charakteryzujący się tym, że zawiera fazę aktywną w postaci tlenku rutenu (IV) w ilości od 0,5 do 5% wag. naniesioną na stały nośnik o strukturze typu fluorytu o składzie $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, w którym $0,05 < x < 0,25$.

Korzystnie katalizator według wynalazku zawiera ponadto naniesione jony metali alkalicznych wybrane z grupy obejmującej jony sodu lub potasu w ilości od 0 do 3% wag.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania heterogenicznego katalizatora według wynalazku, w którym nanosi się prekursor fazy aktywnej z roztworu uwodnionego chlorku rutenu (III) na nośnik będący roztworem stałym o strukturze CeO_2 typu fluorytu zawierającym jony cyrkonu $\text{Zr}/(\text{Ce}+\text{Zr}) = 0,05-0,25$, przy pH w zakresie od 6,5 do 9,5 otrzymanym z użyciem węglanu sodu, nastę-

nie odsącza się powstały osad i przemywa wodą destylowaną, po czym suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650°C przez 2-5 godzin, a następnie opcjonalnie nanosi się na katalizator jony metali alkalicznych w postaci węglanów, po czym katalizator suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650°C przez 0,5-3 godziny.

Korzystnie gdy pH reakcji wynosi od 7,5 do 8,5.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako jony metali alkalicznych stosuje jony sodu lub potasu.

Ponadto przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie heterogenicznego katalizatora według wynalazku, w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.

Korzystnie w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru od alkoholu do ketonu.

Korzystniej, w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu.

Zaletą wynalazku jest zapewnienie aktywnego układu katalitycznego poprzez dobór odpowiedniego nośnika układu oraz łatwy i przyjazny środowisku sposób jego otrzymywania.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

Aktywność otrzymanych katalizatorów według wynalazku była badana względem reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu. Reakcja prowadzona była w jednoczesnym reaktorze szklanym wyposażonym w chłodnicę, do którego wsypywano 0,2 g katalizatora i dodawano donor wodoru (4,35 cm³) i akceptor wodoru (0,583 cm³) w stosunku 8:1, następnie zanurzano reaktor w łaźni olejowej i mieszając za pomocą mieszadła magnetycznego prowadzono reakcję w temperaturze 135-150°C przez 6 godzin. Próbkę poreakcyjną pobierano co godzinę.

Przykład 2

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,85}Zr_{0,15}O₂ (stała sieci, a, wynosi 0,536 nm) strącano wodorotlenek rutenu z roztworu chlorku rutenu (III) (1,9% wag. RuO₂) za pomocą 10% roztworu wodorotlenku sodu dodanym do otrzymania pH = 8, a następnie katalizator przemyto wodą destylowaną, wysuszono i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 4 godz. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyletanolu wyniosła 82,3%.

Przykład 3

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,90}Zr_{0,10}O₂ (a = 0,537 nm) naniesiono 2,0% wag. RuO₂ zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyletanolu wyniosła 82,9%.

Przykład 4

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,90}Zr_{0,10}O₂ (a = 0,537 nm) naniesiono 2,0% wag. RuO₂ zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 0,5% wag. jonów sodu używając roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,005 g Na₂CO₃·cm³. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyletanolu wyniosła 82,5%.

Przykład 5

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,85}Zr_{0,15}O₂ (a = 0,536 nm) naniesiono 1,8% wag. RuO₂ zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 0,5% wag. jonów potasu używając roztworu węglanu potasu o stężeniu 0,007 g K₂CO₃·cm³. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyletanolu wyniosła 84,4%.

Przykład 6

Na nośnik o strukturze fluorytu o składzie Ce_{0,85}Zr_{0,15}O₂ (a = 0,536 nm) naniesiono 1,8% wag. RuO₂ zgodnie z procedurą opisaną w Przykładzie 2. Katalizator przemyto wodą destylowaną i wysuszono, kalcynowano przez 3 godziny, a następnie naniesiono 1,5% wag. jonów potasu używając roztworu węglanu potasu o stężeniu 0,007 g K₂CO₃·cm³. Otrzymany impregnat wysuszono i kalcynowano przez kolejną godzinę. Po 6 godz. reakcji wydajność 1-fenyletanolu wyniosła 83,0%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Heterogeniczny katalizator rutenowy, **znamienny tym**, że zawiera fazę aktywną w postaci tlenku rutenu (IV) w ilości od 0,5 do 5% wag. naniesioną na stały nośnik o strukturze typu fluorytu o składzie $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, w którym $0,05 < x < 0,25$.
2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ponadto zawiera naniesione jony metali alkalicznych wybrane z grupy obejmującej jony sodu lub potasu w ilości od 0 do 3% wag.
3. Sposób otrzymywania heterogenicznego katalizatora określonego w którymkolwiek z zastrz. od 1 do 2, **znamienny tym**, że nanosi się prekursor fazy aktywnej z roztworu uwodnionego chlorku rutenu (III) na nośnik będący roztworem stałym o strukturze CeO_2 typu fluorytu zawierającym jony cyrkonu $Zr/(Ce+Zr) = 5-25\%$, przy pH w zakresie od 6,5 do 9,5 otrzymanym z użyciem węgla sodu, następnie odsącza się powstały osad i przemywa wodą destylowaną, po czym suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650°C przez 2-5 godzin, a następnie opcjonalnie nanosi się na katalizator jony metali alkalicznych w postaci węglanów, po czym katalizator suszy się i kalcynuje w temperaturze 450-650°C przez 0,5-3 godziny.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że pH reakcji wynosi od 7,5 do 8,5.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako jony metali alkalicznych stosuje się jony sodu lub potasu.
6. Zastosowanie heterogenicznego katalizatora określonego którymkolwiek z zastrz. od 1 do 2 w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru.
7. Zastosowanie według zastrz. 6 w reakcjach katalitycznego przeniesienia wodoru od alkoholu do ketonu.
8. Zastosowanie według zastrz. 6 albo 7 w reakcji katalitycznego przeniesienia wodoru od 2-pentanolu do acetofenonu.