

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243076 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437059**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.17**

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

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

(51) MKP:

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JAN WÓJCIK, Leśnica Opolska, PL
MAREK GŁÓWKA, Zabrze, PL
JERZY GARBACIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie Zdrój, PL
MARCIN MUSZYŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
ŁUKASZ KOTYRBA, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
ZBIGNIEW TOMIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
KRYSTYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
JOANNA BĄK, Gliwice, PL
GRZEGORZ MATUS, Kędzierzyn-Koźle, PL
SZYMON BREKIER, Żużela, PL
MAREK WARZAŁA, Łęg Tarnowski, PL
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL
JÓZEF LACH, Kędzierzyn-Koźle, PL
MARIA BARTOSZEWICZ, Gliwice, PL**

(74) Pełnomocnik:

Renata Fiszer, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania glikolu propylenowego z gliceryny

PL 243076 B1

Opis wynalazku

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

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

W wynalazku WO 2011 00 9936 opisano sposób wytwarzania glikolu propylenowego przez uwodornienie surowca składającego się z glicerolu oraz minimum 40% rozpuszczalnika organicznego w obecności heterogenicznego katalizatora pod ciśnieniem minimum 50 bar, w szczególności od 50 do 300 barów i w temperaturze od 230 do 300°C. Glicerol w postaci cieczy przepuszcza się przez złożę katalizatora. Stosuje się katalizatory typu Raneya, o wielkości 100–300 m μ , szczególnie wykorzystując miedź oraz promotory takie jak Zn, Mn, Mg, Ca, Cr na nośnikach takich jak tlenek glinu, tlenek krzemu, tlenek magnezu czy tlenek tytanu. Stosowany katalizator używany jest do oczyszczania surowca z zanieczyszczeń, szczególnie siarki przez hydroodsiarczanie w temperaturze 100–160°C przy ciśnieniu 5 bar. Uzyskuje się 99% konwersji i 86% selektywności przy ciśnieniu 250 bar oraz składzie surowca 80% metanolu 18% glicerolu i 2% wody. W patencie brak opisu katalizatora heterogenicznego wytworzonego z pasty w postaci wytlóczek o średnicy minimum 1,6 mm oraz zawartości glicerolu w surowcu powyżej 50%.

Również WO 20010/0978 ujawnia sposób uwodornienia strumienia zawierającego glicerol do uzyskania glikolu propylenowego. Stosowany jest katalizator szkieletowy zawierający minimum 80% miedzi oraz promotor z grupy metali przejściowych w szczególności chromu w ilości 0,5%–5% na glinowym nośniku. Katalizator zsyntezowany jest przy stałym pH równym 9. Proces może odbywać się na zarówno na złożu stacjonarnym, jak i w zawiesinie w zakresie temperatur 180–210°C i pod ciśnieniem wodoru w zakresie od 100 do 1000 psi najkorzystniej, 100–300 psi, przy stosunku molowym wodoru do glicerolu 100:1, i przy stosowaniu w roli surowca glicerolu o zawartości 20% wody. Uzyskano produkt z wydajnością w zakresie 60%–70%. Patent ten przedstawia heterogeniczny katalizator zawierający szkodliwy dla środowiska chrom jako składnik fazy aktywnej. Sposobem według tego patentu nie można otrzymać glikolu propylenowego z selektywnością powyżej 90%.

W patencie WO2014152472 opisano wytwarzanie glikolu propylenowego poprzez hydrogenolizę wodnego roztworu glicerolu zawierającego minimum 30% wody, a korzystniej 40% wody, lub rozpuszczalnika organicznego. W celu oczyszczenia surowca z zanieczyszczeń nieorganicznych stosuje się membrany. Proces prowadzi się w fazie ciekłej na katalizatorach miedziowych typu Raneya (zawartość Cu 35–50%), zawierających niewielkie dodatki między innymi Cr, Mo, Co, Ni, Zn, oraz Al. Katalizator jest syntezowany metodami metalurgicznymi, a następnie aktywowany za pomocą roztworu alkalicznego w celu wymycia glinu ze struktury katalizatora. Proces prowadzi się z nadmiarem wodoru w zakresie 50:1 do 10:1 w stosunku do glicerolu, w temperaturze 260–320°C oraz ciśnieniu poniżej 60 bar, a najkorzystniej w zakresie 10–50 bar. W temperaturze 250°C i przy ciśnieniu wodoru 600 psi uzyskano 100% konwersji i około 70% selektywności względem glikolu propylenowego, stosując jako surowiec wodny roztwór glicerolu o stężeniu glicerolu 50%. W patencie nie podano opisu wytlóczek o średnicy

minimum 1,6 mm z żelowanej pasty wytworzonej z tlenowodorotlenku glinu (AlOOH). Opisany katalizator pozwala na uzyskanie niskiej selektywności uwodornienia glicerolu do glikolu propylenowego na poziomie 70%. Opis nie przedstawia stosowania surowca zawierającego powyżej 50% glicerolu.

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

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

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

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

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

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

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

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

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w temperaturze powyżej 210°C w przepływowym reaktorze trójfazowym wypełnionym stałym złożem katalizatora, do którego wprowadza się pod ciśnieniem wyższym niż 4 MPa mieszaninę gliceryny i rozpuszczalnika zawierającą 1–30% wagowych rozpuszczalnika, oraz strumień wodoru w proporcji molowej do gliceryny jak 4–100:1, przy stosowaniu objętościowego przepływu gliceryny i rozpuszczalnika w zakresie 0,3–1 dm³ (dm³)⁻¹·h⁻¹, produkty reakcji kieruje się do układu separatorów, w których oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych, przy czym jako stałe złożę stosuje się katalizator uzyskany przez kalcynację żelu powstałego w czasie intensywnego mieszania tlenowodorotlenku glinu (AlOOH):

- z wodnym roztworem soli kwasów nieorganicznych o stężeniu 1–15% wagowych,
- albo z wodnym roztworem kwasów nieorganicznych i wodorotlenków i/lub tlenów i/lub soli kwasów nieorganicznych,

metali takich jak miedź i/lub wapń i/lub lantan i/lub cynk i/lub nikiel i/lub kobalt i/lub molibden i/lub chrom i/lub mangan o stężeniu 1–40% wagowych, w przeliczeniu na tlenki metali w gotowym katalizatorze, aż do uzyskania jednorodnego żelu, wytłacza się, suszy się i poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350–600°C.

Korzystnie jest, jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się wodę, metanol lub dioksan.

Korzystnie jest, jeżeli stosuje się zawrót wodoru do procesu.

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

Korzystnie jest, jeżeli dla proporcji molowej wodoru do gliceryny jak 15–100:1 proces prowadzi się w temperaturze 210–230°C, a dla proporcji jak 4–15:1 proces prowadzi się w temperaturze 230–260°C. W procesie hydrogenolizy według wynalazku nie dochodzi do stopniowego wypłukiwania fazy aktywnej, a poza tym faza aktywna naniesiona jest w całej objętości katalizatora, dzięki czemu nie występuje obniżenie aktywności katalizatora wskutek wymywania jonów metali z jego powierzchni.

Przykłady porównawcze seria I

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego w układzie trójfazowym ciało stałe – ciecz – gaz. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora, produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Proces prowadzi się w sposób ciągły. Jako stałe złożę stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób: nośnik Alumina Spheres 1.8/210, (firmy Sasol GmbH), w formie kulek o średnicy 1,8 mm, przez 24 godziny impregnuje się w temperaturze 60°C mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego z 20-procentowym wodnym roztworem azotan(V) miedzi(II), odsącza się, następnie suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 350°C przez 4 godziny.

Tabela – seria I. Parametry reakcji i wyniki.

Przy- kład	Temperatura [°C]	Stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i roztworu LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektyw- ność [%]	Konwersja [%]
1	230	4	1,00	8	82,7	66,1
2	250	11	0,33	8	78,2	98,6
3	240	11	0,33	8	80,7	98,8
4	230	11	0,33	8	82,9	92,3
5	230	11	0,33	6	72,3	99,6

W przykładach porównawczych seria I procesu otrzymywania glikolu propylowego aktywność złoża katalizatora na nośniku Alumina Spheres 1.8/210 aktywowanym 20-procentowym wodnym roztworem azotanu(V) miedzi(II), utrzymywała się na zbliżonym poziomie przez ponad 80 godzin, przy selektywności procesu na poziomie 72–83%, i konwersji na poziomie 66–99,6%.

Przykłady porównawcze seria II

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożo reaktora, produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Proces prowadzi się w sposób ciągły przez 83 godzin. Jako stałe złożo stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób: nośnik Alumina Spheres 1.8/210 (firmy Sasol GmbH) w formie kulek o średnicy 1,8 mm, przez 24 godziny impregnuje się w temperaturze 60°C mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego z 20-procentowym wodnym roztworem azotanu(V) miedzi(II) oraz 20% wodnym roztworem azotanu wapna, odsącza się, następnie suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 350°C przez 4 godziny.

Tabela – seria II. Parametry reakcji i wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	250	17	0,33	8	79,3	82,3
2	250	6	1,00	8	78,9	24,8
3	240	4	1,00	8	82,9	17,5
4	250	11	0,33	8	82,6	87,2

W przykładach porównawczych serii II procesu otrzymywania glikolu propylowego aktywność katalizatora – na nośniku Alumina Spheres 1.8/210 aktywowanym 20-procentowym wodnym roztworem azotanu(V) miedzi(II) oraz 20% wodnym roztworem azotanu wapna, utrzymywała się na zbliżonym poziomie przez ponad 80 godzin, selektywność procesu na poziomie 79–83%, a konwersja na poziomie 17–87%. Proces prowadzi się wobec katalizatora otrzymanego bezpośrednio na nośniku – tlenku glinu. Nośnik jest aktywowany powierzchniowo, co powoduje, że w trakcie procesu prowadzonego w obecności wody dochodzi do stopniowego wypłukiwania fazy aktywnej.

Przykłady seria III

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 11,6 dm³ i o wymiarach rury 1410 x 114 mm wyposażony w kosz katalityczny o pojemności 9,7 dm³ i wymiarach 1135 x 106 wypełniony stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się ze strumieniem wodoru tłoczony przez kompresor obiegowy. Strumień wodoru składa się z wodoru nawrotowego oraz świeżego. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożo reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę poreakcyjną okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór jest zawracany do procesu. Proces prowadzi się w sposób ciągły przez 524 godzin.

Jako stałe złożę stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 60 g wody destylowanej z 26,75 g trójwodnego azotanu(V) miedzi(II) i z 6,1 g zasadowego węglanu cynku(II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wytłaczarki dwuślimakowej 2x13 mm o głowicy 2,5 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 20 godzin, a następnie przez 20 godzin w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 550°C przez 10 godzin.

Tabela seria III. Parametry reakcji i uzyskane wyniki

Czas pracy [h]	Zakres temperatur na złożu [°C]	stosunek molowy wodór:gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
128	220- 235	100:1	0,35	10	89,98	88,98
256	225-235	100:1	0,27	10	91,99	89,34

Przykłady Seria IV

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Złożę katalizatora pracuje przez 100 godzin w sposób ciągły. Jako stałe złożę stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób: miesza się z 28 g 15% wodnego roztworu kwasu azotowego(V) oraz 11,1 g trójwodnego wodorotlenku miedzi(II) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wytłaczarki jednoślimakowej o głowicy 1,6 mm, uzyskując w ten sposób katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się na w temperaturze pokojowej przez 21 godziny a następnie przez 5 godzin w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym w temperaturze 550°C przez 4 godziny.

Tabela seria IV. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór:gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	240	11	0,33	8	89,7	97,2
2	230	11	0,33	8	92,8	81,9
3	250	11	0,33	8	86,4	99,2
4	250	4	1,00	8	85,3	46,3
6	230	4	1,00	8	90,2	28,9
7	250	11	0,33	10	86,9	98,5
8	250	11	0,33	6	78,8	95,7

Przy proporcji wodór : gliceryny równej 11, bez względu na temperaturę z zakresu 230–250, przy ciśnieniu 6–10 MPa uzyskuje się dobre wyniki.

Przy proporcji wodór : gliceryna równej 4 bez względu na temperaturę uzyskuje się niską konwersję procesu. Przykłady wykonane przy tej proporcji są zatem przykładami porównawczymi.

Przykłady seria V

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Złoże katalizatora pracuje przez 89 godzin w sposób ciągły. Jako stałe złoże stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

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

Tabela seria V. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór:gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	230	11	0,33	8	90,8	60,1
2	220	11	0,33	8	93,7	49,0
3	260	4	1,00	8	80,9	56,5
4	250	4	1,00	8	84,9	40,8
5	240	4	1,00	8	89,6	31,8
6	250	11	0,33	8	83,7	98,9
7	240	11	0,33	8	88,8	89,6

Przy proporcji wodór : gliceryny równej 11, w temperaturze 240–250°, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się dobre wyniki konwersji i selektywności, a w temperaturze 220–230° gorsze wyniki.

Przy proporcji wodór : gliceryny równej 4 bez względu na temperaturę uzyskuje się niską konwersję procesu.

Przykłady seria VI

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

Jako stałe złoże stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 37,5 g 10% wodnego roztworu kwasu azotowego(V) i z 7,8 g trójwodnego wodorotlenku miedzi(II) oraz z 1,3 g wodorotlenku magnezu do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wytłaczarki

jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 26 godzin a następnie przez 4 godziny w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 600°C przez 4 godziny.

Tabela seria VI. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór:gliceryna [mol/mol]	Objęściowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	260	11	0,33	8	75,9	99,4
2	230	11	0,33	8	92,6	94,3
3	220	11	0,33	8	94,8	69,3
4	260	4	1,00	8	82,7	83,7
5	250	4	1,00	8	87,9	62,2
6	240	4	1,00	8	90,5	47,9
7	250	11	0,33	8	87,5	99,5
8	240	2	2,00	8	88,2	22,5
9	240	11	0,33	8	91,4	97,8

Przy proporcji wodór : gliceryny równej 11, w temperaturze 230–260°, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się dobre wyniki konwersji i selektywności, a w temperaturze 220°C gorsze wyniki.

Przy proporcji wodór : gliceryny równej 4 bez względu na temperaturę uzyskuje się niską konwersję procesu, a przy proporcji = 2, bardzo niską; próba 8 jest więc porównawcza.

Przykłady seria VII

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złożę katalizatora pracuje w sposób ciągły 71 godzin.

Jako stałe złożę stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

50 g Puralu SB (Sasol GmbH) intensywnie miesza się z 37,5 g 10% wodnego roztworu kwasu azotowego(V), z 7,8 g trójwodnego wodorotlenku miedzi(II) oraz z 1,0 g wodorotlenku lantanu(III) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 10 minut otrzymaną pastę wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się katalizator w postaci wytłoczek. Następnie katalizator suszy się w temperaturze pokojowej przez 19 godzin a następnie przez 5 godzin w temperaturze 130°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 350°C przez 4 godziny.

Tabela seria VII. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	230	11	0,33	8	91,1	70,5
2	240	11	0,33	8	88,0	87,9
4	250	11	0,33	8	81,5	94,2

Przy proporcji wodór : gliceryna równej 11, w temperaturze 230–250°, przy ciśnieniu 8 MPa uzyskuje się dobre wyniki konwersji i selektywności, a w temperaturze 230°C gorsze wyniki konwersji.

Przykłady seria VIII

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożo reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę poreakcyjną okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złożo katalizatora pracuje w sposób przez ciągły 183 godziny.

Jako stałe złożo stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

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

Tabela seria VIII. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	240	15	0,30	8	86,4	99,9
2	240	19	0,24	8	85,3	100,0
3	240	23	0,20	8	84,8	100,0
4	240	13	0,34	8	90,3	100,0
5	230	19	0,24	8	90,9	100,0
6	230	11	0,40	8	91,9	99,8
7	230	15	0,30	8	89,3	95,5

Przy wszystkich parametrach uzyskuje się bardzo dobre wyniki.

Przykłady seria IX

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z wodą w proporcji wagowej jak 9:1 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z wodą łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złożę katalizatora pracuje w sposób ciągły przez 1190 godzin.

Jako stałe złożę stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

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

Tabela seria IX. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [dm ³ ·(dm ³) ⁻¹ ·h ⁻¹]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	230	19,0	0,25	8	89,6	99,8
2	220	19,0	0,25	8	93,0	96,0
3	220	28,6	0,25	8	94,4	97,2
4	220	38,1	0,25	8	93,9	100,0
5	220	47,6	0,25	8	92,0	100,0
6	220	28,6	0,25	8	92,0	99,6
7	220	38,1	0,25	8	94,8	99,6
8	215	28,6	0,25	8	94,8	80,1
9	225	38,1	0,25	8	91,7	92,4

Przy stosowaniu wysokiego stosunku molowego wodór : gliceryna, niewysokim objętościowym przepływie gliceryny i rozpuszczalnika uzyskuje się bardzo dobre wyniki nawet w niewysokich temperaturach.

Przykłady seria X

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złożem katalizatora. Przy pomocy pompy wysokociśnieniowej do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny i 1,4-dioksanu w proporcji wagowej jak 7:3. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny i 1,4-dioksanu łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produk-

tów ciekłych. Mieszaninę produktów okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór poprzez zawór rozprężający usuwa się z ostatniego separatora. Złoże katalizatora pracuje w sposób ciągły 249 godzin.

Jako stałe złoże stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

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

Tabela seria X. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

lp	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Objętościowy przepływ gliceryny i rozpuszczalnika LHSV [$\text{dm}^3 \cdot (\text{dm}^3)^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
1	230	15	0,30	8	80,0	99,1
2	210	15	0,30	8	88,2	99,0

Przykłady seria XI

Proces hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego prowadzi się w przepływowym reaktorze przepływowym trójfazowym o pojemności 50 ml i o wymiarach rury 304 x 16,5 mm wypełnionym stałym złoże katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę gliceryny z metanolem w proporcji wagowej jak 5:5 przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę gliceryny z metanolem łączy się z wodorem dozowanym przez regulator przepływu. Substraty te podaje się od góry reaktora przepływowego trójfazowego. Po przejściu przez stacjonarne złoże reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Mieszaninę poreakcyjną okresowo odbiera się z dołu separatorów, natomiast nieprzereagowany wodór usuwa się poprzez zawór rozprężający z ostatniego separatora. Proces prowadzi się w sposób ciągły przez 360 godzin.

Jako stałe złoże stosuje się katalizator przygotowany w następujący sposób:

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

Tabela seria XI. Parametry reakcji i uzyskane wyniki.

Czas pracy [h]	Temperatura [°C]	stosunek molowy wodór: gliceryna [mol/mol]	Przepływ surowca {LHSV [$\text{dm}^3 \cdot (\text{dm}^3)^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$]	Ciśnienie [MPa]	Selektywność [%]	Konwersja [%]
312	230	57	0,20	8	84,1	99,1
360	220	57	0,20	8	85,1	98,0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania glikolu propylenowego z gliceryny, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze powyżej 210°C w przepływowym reaktorze trójfazowym wypełnionym stałym złożem katalizatora, do którego wprowadza się pod ciśnieniem wyższym niż 4 MPa mieszaninę gliceryny i rozpuszczalnika zawierającą 1–30% wagowych rozpuszczalnika, oraz strumień wodoru w proporcji molowej do gliceryny jak 4–100:1, przy stosowaniu objętościowego przepływu gliceryny i rozpuszczalnika w zakresie 0,3–1 dm³·(dm³)⁻¹·k⁻¹, produkty reakcji kieruje się do układy separatorów, w których oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych, przy czym jako stałe złożę stosuje się katalizator uzyskany przez kalcynację żelu powstającego w czasie intensywnego mieszania tlenowodorotlenku glinu (AlOOH):
 - z wodnym roztworem soli kwasów nieorganicznych o stężeniu 1–15% wagowych,
 - albo z wodnym roztworem kwasów nieorganicznych i wodorotlenków i/lub tlenków i/lub soli kwasów nieorganicznych,metali takich jak miedź i/lub wapń i/lub lantan i/lub cynk i/lub nikiel i/lub kobalt i/lub molibden i/lub chrom i/lub mangan o stężeniu 1–40% wagowych, w przeliczeniu na tlenki metali w gotowym katalizatorze, aż do uzyskania jednorodnego żelu, wyłacza się, suszy się i poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350–600°C,
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się wodę, metanol lub dioksan.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zawrót wodoru do procesu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas nieorganiczny stosuje się kwas azotowy.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla proporcji molowej wodoru do gliceryny jak 15–100:1 proces prowadzi się w temperaturze 210–230°C, a dla proporcji jak 4–15:1 proces prowadzi się w temperaturze 230–260°C.