

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

36 457

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01J 21/10 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2022-40013**

(22) Přihlášeno: **20.06.2022**

(47) Zapsáno: **19.10.2022**

(73) Majitel:
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,
Lysolaje, CZ

(72) Původce:
Ing. Lenka Skuhrovcová, Litvínov, Horní Litvínov,
CZ
Ing. Jaroslav Kocík, Ph.D., Litvínov, Chudeřín, CZ
Ing. Olga Šolcová, Dsc., Praha 2, Nové Město, CZ
Ing. Karel Soukup, Ph.D., Třeboň, Třeboň I, CZ

(74) Zástupce:
ORLEN UniCRE a.s., Revoluční 1521/84, 400 01
Ústí nad Labem, Ústí nad Labem-centrum

(54) Název užitého vzoru:
**Heterogenní katalyzátor pro hydrogenolýzu
cukerných alkoholů na látky s vyšší
přidanou hodnotou**

Heterogenní katalyzátor pro hydrogenolýzu cukerných alkoholů na látky s vyšší přidanou hodnotou

5 Oblast techniky

Technické řešení se týká bifunkčního heterogenního katalyzátoru (s obsahem redoxních a bazických center) účinného při hydrogenolýze přírodních polyolů, především cukerných alkoholů s 5 až 6 uhlíkovými atomy v řetězci, na látky s vyšší přidanou hodnotou.

10

Dosavadní stav techniky

V současné době nabývá významu přeměna surovin z obnovitelných zdrojů na chemické látky s přidanou hodnotou. Důvodem jsou snižující se zásoby ropy a zvyšující se akumulace uhlíku v atmosféře. Jedním z dostupných obnovitelných zdrojů je celulósová biomasa, která je ideální surovinou pro výrobu chemických látek na biologické bázi. V posledním desetiletí se věnuje stále větší pozornost výrobě a využití biocukrů a bioalkoholů, které lze z obnovitelné celulózy, hemicelulózy a ligninu získat [F.H. Isikgor, C.R. Becer, Polym. Chem. 6 (2015) 4497 až 4559].

20

V jednoduchém zpracovatelském schématu je celulóza hydrolyzována na jednoduché cukry/cukerné alkoholy [P.L. Dhepe, A. Fukuoka, Catal. Surv. Asia 11 (2007) 186 až 191]. Přeměnou celulózy a hemicelulózy je možné připravit například sorbitol (C6 polyol), xylitol (C5 polyol) a glycerol (C3 polyol) [M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel, Chem. Rev. 114 (2014) 1827 až 1870], což jsou látky, které se řadí mezi hlavní suroviny vhodné pro moderní biorafinerie. Následným zpracováním cukrů a cukerných alkoholů lze získat cenné chemické látky [B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, Green Chem. 2 (2000) 89 až 91].

25

Cukry a cukerné alkoholy je možné zpracovávat například hydrogenolýzou. Intenzivní zájem průmyslu a výzkumu přitahuje především sorbitol, jelikož hydrogenolýzou sorbitolu, získaného z glukózy, lze vyrobit cenné di- a poly- alkoholy, jako je ethylenglykol, propandiol a glycerol, které se obvykle vyrábějí vícestupňovou transformací z neobnovitelných surovin na bázi ropy [J. Zhang, J.B. Li, S.B. Wu, Y. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 11799 až 11815].

30

Hydrogenolýza polyolů je dlouho studovanou reakcí, která často probíhá za náročných provozních podmínek a v přítomnosti hydroxidů jako báze, aby se poháněla selektivita směrem k požadovaným produktům. Hydrogenolýzu polyolů je možno provádět na heterogenních katalyzátorech různého složení např. s obsahem vzácných kovů, především Ru, Rh nebo Pt (Ruppert AM, Weinberg K, Palkovits R Angew Chem Int Ed 51 (2012) 2564 až 2601), nebo s obsahem Cu, Ni jako hlavní složky. Vzhledem k vysoké ceně vzácných kovů je pozornost ubírána k Cu katalyzátorům.

40

Pokud vycházíme z reakčního mechanismu hydrogenolýzy cukerných alkoholů, jako je např. sorbitol, kde reakce probíhá retroaldolovým způsobem, je nutná přítomnost bazické složky nebo přídavek bazického promotoru (Zhou J., Liu G., Sui Z., Zhou X., Yuan W., Chinese Journal of Catalysis, 35 (2014) 692 až 702). Jako bazický promotor lze využít např. málo rozpustný Ca(OH)₂ nebo La(OH)₃. Lepší variantou by však byl přídavek bazické složky přímo do struktury katalyzátoru, zabudováním například Ca, Mg aj. (Shanthi R. V., Mahalakshmy R., Thirunavukkarasu K., Sivasanker S., Molecular Catalysis, 451 (2018) 170 až 177; Du, W., Zheng, L., Shi, J., Xia, S., Hou, Z.: Fuel Process. Technol, 139 (2015) 86 až 90), aby se vyloučila obtížná separace promotoru z produktu.

50

Podstata technického řešení

Heterogenní nosičový Cu/MgFe katalyzátor, charakterizovaný tím, že na připraveném nosiči, o poměru kovů 2Mg: 1Fe, je homogenně dispergováno Cu v molárním poměru 0,1 až 1,5 Cu /2Mg1Fe.

Bylo zjištěno, že heterogenní nosičový katalyzátor Cu/MgFe má podle technického řešení dostatečnou aktivitu při hydrogenolýze polyolů a vysokou selektivitu na glykoly. Je rovněž velmi stabilní v reakčním prostředí, které obsahuje do 90 % hmotn. vody. Heterogenní katalyzátor pro hydrogenolýzu polyolů Cu/MgFe se podle technického řešení rovněž vyznačuje vysokou mechanickou pevností a výbornou stabilitou ve vodném reakčním prostředí, tím překonává dosud známé Cu katalyzátory, které lze využít pro hydrogenolýzu sorbitolu bez nutnosti přidání alkálie do suroviny.

Příklady uskutečnění technického řešení

Příklad 1

Heterogenní katalyzátor Cu/MgFe určený pro hydrogenolýzu polyolů obsahuje Cu/Mg:Fe v molárním poměru 0,8/2 : 1 ve stejném pořadí (14,6 % hmotn. Cu, 12,5 % hmotn. Mg a 14,7 % hmotn. Fe). Stanovená hodnota BET tohoto katalyzátoru je 87 m².g⁻¹.

Postup přípravy katalyzátoru byl následující:

Příprava nosiče MgFe s molárním složením Mg : Fe 2 : 1 byla provedena ko-precipitační metodou ve skleněném srážecím reaktoru Syrris Globe. Nejprve byly připraveny 2 litry roztoku hexahydrátu dusičnanu hořečnatého a nonahydrátu dusičnanu železitého ($c_{Mg+Fe} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) a 2,5 litru roztoku uhličitanu draselného a hydroxidu draselného ($c_{KOH} = 2 \text{ mol.dm}^{-3} + c_{K_2CO_3} = 0,2 \text{ mol.dm}^{-3}$). Pro oba roztoky byla použita deionizovaná voda. Do reaktoru byl nejprve nadávkován 1 litr deionizované vody, která byla za stálého míchání ohřata na teplotu 60 °C. Poté byl do reaktoru postupně dávkován roztok dusičnanů rychlostí 30 ml/min a roztok bází rychlostí 30 ml/min za míchání 250 ot./min. Dávkování roztoků bylo řízeno pH, které bylo udržováno na hodnotě 9,5. Po vyčerpání obou roztoků byla výsledná suspenze ponechána 1 hodinu zrát a poté zfiltrována na kalolisu s deskami Hobafilt S15N. Sraženina byla na filtru promyta destilovanou vodou, dokud pH filtrátu nekleslo na hodnotu 7. Poté byla sraženina sušena při teplotě 65 °C po dobu 12 hodin. Tímto způsobem vznikl nosič katalyzátoru MgFe (pyroaurit) o molárním poměru 2:1 (ve stejném pořadí), který měl vrstevnatou strukturu materiálů hydrotalcitového typu (zjištěno XRD metodou). Vysušený materiál byl kalcinován v laboratorní peci s teplotním programem začínajícím od teploty místnosti s nárůstem 100 °C/h do koncové teploty 450 °C, při této teplotě byl materiál ponechán 4 h. Při kalcinaci za přítomnosti vzduchu došlo k přeměně materiálu hydrotalcitového typu s obsahem výše uvedených kovů na směsné oxidy a příprava nosiče MgFe (2 : 1) tím byla dokončena. Takto připravený nosič MgFe (2 : 1) byl dále impregnován roztokem trihydrátu dusičnanu měďnatého (o koncentraci $c_{Cu} = 2,4 \text{ mol.dm}^{-3}$) v poměru 19 ml roztoku na 10 g vyžíhaného nosiče. Po impregnaci byl získaný katalyzátor sušen při teplotě 60 °C přes noc. Poté byl vysušený katalyzátor kalcinován v laboratorní peci se stejným teplotním programem jako čistý nosič, tedy s nárůstem od teploty místnosti rychlostí 100 °C/h do koncové teploty 450 °C, při které byl ponechán 4 h. Tím byla příprava heterogenního nosičového katalyzátoru Cu/MgFe v molárním poměru kovů 0,8/2 : 1 (ve stejném pořadí) dokončena.

Heterogenní katalyzátor Cu/MgFe 0,8/2 : 1 byl testován v hydrogenolýze sorbitolu v laboratorním vsádkovém autoklávu. Pro testování bylo použito 1,5 g kalcinovaného heterogenního katalyzátoru Cu/MgFe ve formě prášku, ten byl v první fázi testu aktivován, tj. redukován in-situ vodíkem. Reaktor obsahující heterogenní katalyzátor Cu/MgFe byl nejprve zahříván za průtoku vodíku 30 l/h na teplotu 450 °C s rychlostí ohřevu 6 °C/min. Po dosažení této teploty za stejného průtoku vodíku

byl ponechán při 450 °C po dobu 4 h, poté se reaktor nechal za průtoku vodíku vychladnout na teplotu 80 °C. Pak se do reaktoru přetlakem dusíku nadávkovala surovina (10% hmotn. vodný roztok sorbitolu) a směs se nechala ohřívat na 200 °C. Po dosažení požadované teploty se reaktor natlakoval na parciální tlak vodíku 5 MPa, což odpovídalo celkovému tlaku 6,5 MPa. Po přidání vodíku teplota vzrostla na 210 °C, tato teplota byla udržována po celou dobu reakce. Míchání bylo nastaveno na 800 ot./min. Vzorky byly odebírány a vyhodnoceny po 1, 2, 3 a 4 hodinách reakce. Hlavními vyhodnocovanými parametry byl stupeň konverze sorbitolu a selektivita reakce na 1,2-propandiol, 1,2-ethandiol, glycerol a xylitol. Dosažené hodnoty stupně konverze a selektivity na hlavní složky jsou spolu s podmínkami testu uvedeny v Tabulce 1.

10

Tabulka 1. Výsledky testu heterogenního katalyzátoru Cu/MgFe (o mol. poměru kovů 0,8/2 : 1) při hydrogenolýze sorbitolu

Doba reakce [h]	1	2	3	4
Tlak [MPa]	6,5	6,5	6,5	6,5
Parciální tlak vodíku [MPa]	5,0	5,0	5,0	5,0
Teplota [°C]	210,0	210,0	210,0	210,0
Konverze sorbitolu [%]	22	31	39	42
Selektivity [%]				
1,2-propandiol	30	38	40	41
1,2-ethandiol	9	10	11	11
glycerol	8	9	9	8
xylitol	19	15	13	12
Suma ostatních	34	28	27	28

15

Reakce provedena v autoklávu s: 1,5 g kalc. katalyzátoru, 200 g 10 % roztoku sorbitolu, při 800 ot./min.

Příklad 2

20

Heterogenní katalyzátor Cu/MgFe určený pro hydrogenolýzu polyolů obsahuje Cu/Mg:Fe v molárním poměru 0,4/2 : 1 ve stejném pořadí (9,0 % hmotn. Cu, 16,7 % hmotn. Mg a 19,4 % hmotn. Fe). Změřená hodnota BET tohoto katalyzátoru je 102 m².g⁻¹.

25

Postup přípravy nosiče MgFe byl shodný s postupem popsáním v Příkladu 1. Takto připravený nosič se stejně jako v Příkladu 1 impregnoval roztokem trihydrátu dusičnanu měďnatého, kde roztok o koncentraci $c_{Cu} = 1,2 \text{ mol.dm}^{-3}$ byl impregnován v poměru 19 ml roztoku/10 g nosiče. Tímto způsobem vznikl katalyzátor Cu/MgFe o molárním poměru kovů 0,4/2 : 1 (ve stejném pořadí).

30

Testování katalyzátoru bylo prováděno pomocí zařízení, popsáno v Příkladu 1, postupem rovněž popsáním v Příkladu 1. Dosažené hodnoty stupně konverze sorbitolu a selektivity na jednotlivé identifikované složky jsou spolu s podmínkami testu uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2. Výsledky testu heterogenního katalyzátoru Cu/MgFe (o molárním poměru kovů 0,4/2 : 1) při hydrogenolýze sorbitolu.

Doba reakce [h]	1	2	3	4
Tlak [MPa]	6,5	6,5	6,5	6,5
Parciální tlak vodíku [MPa]	5,0	5,0	5,0	5,0
Teplota [°C]	210,0	210,0	210,0	210,0
Konverze sorbitolu [%]	19	22	24	26
Selektivity [%]				
1,2-propandiol	34	40	43	44
1,2-ethandiol	8	10	11	12
glycerol	4	5	5	4
xylitol	14	14	13	11
Suma ostatních	40	31	28	29

5

Reakce provedena v autoklavu s: 1,5 g kale. katalyzátoru, 200g 10% % roztoku sorbitolu, při 800 ot./min.

10 Průmyslová využitelnost

Heterogenní nosičový katalyzátor Cu/MgFe podle technického řešení je využitelný pro hydrogenolýzu polyolů, např. pro hydrogenační dehydroxylaci sorbitolu na 1,2-propandiol.

NÁROKY NA OCHRANU

- 5 1. Heterogenní nosičový katalyzátor Cu/MgFe, **vyznačující se tím**, že obsahuje kovy Cu, Mg, Fe ve formě oxidů nebo směsných oxidů s homogenní disperzí Cu na povrchu nosiče MgFe katalyzátoru, v molárním poměru jednotlivých kovů dosahujících hodnot Cu/Mg:Fe = 0,1 až 1,5/2 : 1.