

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042896**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

<p>(45) Дата публикации и выдачи патента 2023.03.31</p> <p>(21) Номер заявки 202092004</p> <p>(22) Дата подачи заявки 2019.02.28</p>	<p>(51) Int. Cl. C07C 29/60 (2006.01) C07C 31/10 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01) B01J 23/652 (2006.01) B01J 27/188 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)</p>
---	--

(54) СПОСОБ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА В ПРОПАНОЛ

<p>(31) A 50173/2018</p> <p>(32) 2018.02.28</p> <p>(33) AT</p> <p>(43) 2020.11.11</p> <p>(86) PCT/AT2019/060065</p> <p>(87) WO 2019/165486 2019.09.06</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец: ОМФ ДАУНСТРИМ ГМБХ (AT)</p> <p>(72) Изобретатель: Шёфель Пауль (AT)</p> <p>(74) Представитель: Фелицына С.Б. (RU)</p>	<p>(56) WANG ET AL. "Catalytic transformation of glycerol to 1-propanol by combining zirconium phosphate and supported Ru catalysts" RCS ADVANCES, Vol. 6, 16 March 2016 (2016-03-16), pages 29769-29777 XP002790322 abstract; table 2, entry 6; table 3, entries 8-11 CN-B-103706392</p> <p>XUFENG LIN ET AL. "Hydrogenolysis of Glycerol by the Combined Use of Zeolite and Ni/Al₂O₃ as Catalysts: A Route for Achieving High Selectivity to 1-Propanol" ENERGY & FUELS., WASHINGTON, DC, US., Vol. 28, No. 5, 15 May 2014 (2014-05-15), pages 3345-3351 DOI: 10.1021/ef500147k ISSN: 0887-0624, XP055428009 table 1 WO-A1-2013163561</p>
---	---

(57) Данное изобретение относится к способу каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола в реакторе с неподвижным слоем, в котором подложка катализатора содержит неорганические материалы и/или оксиды металлов. Подложка имеет на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем. Катализатор содержит кремневольфрамную кислоту или фосфорновольфрамную кислоту, платину, рутений, медь или никель. Смесь веществ, содержащая глицерин, представляет собой жидкую смесь с долей сырого глицерина, составляющей по меньшей мере 60 мас.%; и указанная смесь дополнительно содержит минеральную часть, содержащую натрий, калий, кальций, магний, хлор и фосфор, в количестве от 1 до 10 мас.%, и водную часть, составляющую более 5 мас.%. Реакцию смеси веществ, содержащей глицерин, в реакторе с неподвижным слоем осуществляют непрерывно.

B1**042896****042896 B1**

Данное изобретение относится к способу для каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем, в котором подложки катализатора содержат неорганические материалы и/или оксиды металлов. Кроме того, изобретение относится к катализатору и способу получения катализатора каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем, в котором подложки катализатора содержат неорганические материалы и/или оксиды металлов.

Потребность в энергии и, в частности, в топливах, увеличивалась в течение длительного времени вследствие индустриализации и модернизации. По этой причине, издано большое количество директив, например, Евросоюзом, по снижению выбросов парниковых газов, образующихся из горючих ископаемых. Горючие ископаемые частично заменяют возобновляемыми топливами. Например, в ЕС это регулируется измененным в настоящее время вариантом Директивы по возобновляемой энергии (RED II), которая предписывает, что из возобновляемого сырья должна поступать доля, равная 14 процентам энергии. Дополнительной целью является добавление усовершенствованных биотоплив в количестве 0,2 е% (процент энергии) начиная с 2022 г., 1 е% с 2025 г. и 3,5 е% в 2030 г. к топливам в транспортном секторе, при этом разрешается производить их только из ограниченного перечня видов сырья, указанных в директиве. Преимущество усовершенствованных биотоплив заключается в том, что они не конкурируют непосредственно с производством пищевых продуктов, и, следовательно, приводят только к уменьшению косвенных изменений в землепользовании (ILUC). В настоящее время существует лишь несколько промышленных способов получения указанных компонентов. Многие процессы только проходят испытания в небольшом масштабе, и, с учетом вышесказанного, компоненты данного типа являются дорогостоящими и труднодоступными для приобретения в достаточных количествах.

Согласно директиве ЕС, сырой глицерин представляет собой исходный материал, указанный в перечне. При производстве биодизельного топлива около 10 массовых процентов глицерина получают как побочный продукт в форме сырого глицерина. По причинам, связанным с процессом производства, сырой глицерин обычно загрязнен хлоридом натрия, водой, метанолом, сульфатами, моноглицеридами, диглицеридами, золой, отделенными в недостаточной степени остатками жира и другими веществами. Подразумевается, что термин "сырой глицерин" в пределах значения настоящего изобретения обозначает жидкую смесь с долей глицерина, составляющей, по меньшей мере, 60 мас.%; указанная смесь дополнительно содержит также минеральную часть, т.е. часть, представленную катионами, например, натрия, калия, кальция, магния, а также хлором и фосфором, в количестве от 1 до 10 мас.%, и водную часть, составляющую более 5 мас.%. Сырой глицерин обладает большим потенциалом для значительного содействия производству усовершенствованных биотоплив, среди прочего, вследствие его благоприятной цены, жидкой природы и хорошей доступности. С энергетической точки зрения, по стехиометрии он является наиболее благоприятным веществом для получения соответствующих моноспиртов, т.е. пропанола-1 (н-пропанола) и/или пропанола-2 (изопропанола), из глицерина (пропантриола-1,2,3). В дополнение к этому, вследствие более высокой удельной энергоемкости усовершенствованных биопропанолов, требуется относительно меньшее их количество в качестве добавляемого в смесь компонента, чем в случае усовершенствованного биоэтанола. Наиболее перспективным исходным материалом для получения усовершенствованных биопропанолов является сырой глицерин как побочный продукт производства биодизельного топлива.

К настоящему времени испытаны и проанализированы многие различные процессы конверсии глицерина в высокоценные или применимые химические продукты, такие как окисление, этерификация и гидрогенолиз глицерина.

Например, в патенте США 8507736 В2 показан способ получения короткоцепных спиртов из глицерина, который образуется как побочный продукт производства биодизельного топлива. Конкретно, поток продуктов может содержать смесь этанола, метанола и пропанола, причем пропанол составляет более 50 процентов от общей массы одноатомных спиртов в потоке продуктов. Переработку можно осуществлять в одну реакционную стадию, которая включает в себя и дегидратацию, и гидрирование. Применяемый катализатор может являться смесью катализатора дегидратации и катализатора гидрирования, первый из которых может содержать оксиды вольфрама и циркония, а последний из них может содержать металл платиновой группы. Реакцию в одну стадию следует осуществлять при температуре около 300°C.

Кроме того, в патенте США 8946458 В2 раскрыта серия катализаторов и способов, а также систем реакторов для переработки кислородсодержащих углеводородов. В качестве варианта применения конкретно упоминается использование глицерина как побочного продукта производства биодизельного топлива. Продукты, полученные из него, среди прочих, включают пропанол-1 и ацетон. Для данной реакции используется гетерогенный катализатор гидродеоксигенирования (HDO), при этом описывается большое количество других катализаторов. В отношении введения добавок упоминается, что можно использовать биметаллический катализатор с платиной и молибденом на вольфрам-циркониевом носителе. В качестве температуры реакции приводится диапазон от 100 до 300°C при давлении от 4 до 140 бар.

В патенте EP 2016037 В1 продемонстрирован способ переработки водосодержащего сырья, которое также имеет в своем составе глицерин, в рамках одного каталитического процесса и с использованием образующегося in-situ водорода для получения, среди прочего, спиртов, которые включают, в частности,

этанол и пропанол. Носитель катализатора может являться кремниевым или циркониевым, который может быть обработан вольфрамом. В связи с этим упоминается, что среди прочих, предпочтительно использовать оксиды циркония. Катализатор также может содержать переходный металл, например, платину или родий. Данный способ реализуется в двух химических стадиях, для которых указаны различные, но перекрывающиеся диапазоны температур: от 80 до 400°C и от 100 до 300°C.

В документе CN 101054339 D4 показан способ переработки побочного продукта производства биодизельного топлива, глицерина в н-пропанол в условиях непрерывного процесса с неподвижным слоем катализатора при использовании ряда труб. Используемый носитель катализатора включает, среди прочего, ZrO₂, вместе с вольфрамом, родием, молибденом и платиной, в качестве активных компонентов. Температура реакции составляет от 180 до 360°C.

Дополнительные способы раскрыты, например, в патенте США 8075642 B2 и заявке на патент DE 10 2008 026 583 A1; в работе "Catalytic transformation of glycerol to 1-propanol by combining zirconium phosphate and supported Ru catalysts" by Wang et al. in RCS Advances vol. 6, 16 March 2016, pages 29769-29777; патенте CN 103 706 392 B; работе "Hydrogenolysis of Glycerol by the Combined Use of Zeolite and Ni/Al₂O₃ as Catalysts: A Route for Achieving High Selectivity to 1-Propanol" by Xufeng Lin et al. in Energy & Fuels vol. 28, No. 5, 15 May 2014, pages 3345-3351 и публикации заявки WO 2013/163561 A1.

Однако все доступные в настоящее время способы имеют один или несколько существенных недостатков. Обычно можно напрямую перерабатывать только очищенный глицерин, а не сырой глицерин или неочищенный глицерин. С целью получения очищенного глицерина из сырого глицерина необходимо удалять примеси, хотя не весь производимый глицерин можно далее переработать в очищенный глицерин. Часто единственной стадией очистки является извлечение метанола из сырого глицерина.

Вследствие отсутствия процесса глубокой очистки сырой глицерин намного дешевле, чем очищенный глицерин. В частности, не существует никаких известных катализаторов или способов получения таких катализаторов, которые удовлетворительно соответствуют указанным требованиям, что таким образом препятствует непрерывной работе. При осуществлении технологий предшествующего уровня техники на катализаторе могут осаждаться, например, соли или сера, и таким образом снижать их эффективность. Кроме того, все способы являются сложными, характеризуются низким уровнем селективности или конверсии и/или являются дорогостоящими для воплощения.

Таким образом, цель настоящего изобретения заключается в преодолении всех или некоторых из вышеупомянутых недостатков, а конкретно в разработке способа и устройства, а также катализатора и способа его получения, при использовании которых и конверсия глицерина, и селективность по товарному пропанолу являются высокими. Другой целью является дальнейшая переработка сырого глицерина в топливо или добавляемый в смесь топливный компонент без дорогостоящей предварительной очистки или подготовки. Дополнительная цель состоит в иммобилизации каталитически активных соединений на подложке катализатора с целью предотвращения растворения указанных каталитически активных веществ, которые часто легко растворимы в воде, в ходе процесса. Кроме того, должно быть возможным перенесение предлагаемых способов из лаборатории на крупномасштабную установку достаточных размеров, т.е. должна обеспечиваться возможность соответствующего масштабирования. Кроме того, должны достигаться условия, в которых ограничивается образование побочных продуктов, таких как продукты димеризации и кетоны.

Это достигается при помощи данного объекта изобретения и способа, изложенного в независимых пунктах формулы изобретения.

В частности, это достигается при помощи способа и устройства для конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, как описано выше, в котором подложки катализатора имеют на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем. Кроме того, это достигается при помощи катализатора конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, как описано выше, в котором подложки катализатора имеют на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем, и при помощи способа получения катализатора конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, как описано выше, в котором базовые материалы для получения подложки катализатора имеют на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем, или базовый материал для получения подложек катализатора содержат цеолиты USY, при этом цеолиты USY деалюминированы таким образом, что подложки катализатора имеют на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем. Поры упомянутых диаметров также можно формировать внутри подложек или в их части.

Испытания показали, что в результате осуществления указанного способа получения и подбора подложки с такими размерами пор, каталитически активные вещества, например, кремневольфрамовая кислота, которые в других случаях обычно имеют высокую растворимость в воде, хорошо иммобилизуются на подложке катализатора. Это означает, например, что в случае реакции, которая протекает в жидкой водной фазе, например, под давлением от 25 до 50 бар, катализатор, в частности, катализатор дегид-

ратации, не может растворяться в результате гидратации, т.е. растворения под действием воды, а остается стабильно иммобилизованным, и, таким образом активные центры являются свободно доступными и удерживаются вопреки водной реакции.

Предпочтительно реакция должна протекать в одну стадию. Предварительные исследования привели к предположению, что необходимой является комбинированная система катализатора, поскольку в данной реакции за дегидратацией должно следовать гидрирование. С учетом вышесказанного, предпочтительно объединять две различные системы катализаторов на подложке так, чтобы можно было осуществлять реакцию в одну стадию. Иммобилизация каталитически активных веществ, в частности, катализатора дегидратации, например, кремневольфрамовой кислоты, вероятнее всего, обусловлена, с одной стороны, физико-химическими взаимодействиями, предположительно, адсорбционными силами Ван-дер-Ваальса, а с другой стороны, идеальным диаметром пор и, таким образом, недоступностью каталитически активного вещества. Кроме того, каталитически активное вещество, в частности, катализатор дегидратации, осаждается предпочтительно вблизи поверхности, что обусловлено молекулярным размером, причем осаждение имеет место, в частности, в крупных порах, и в отличие от катализатора гидрирования, катализатор дегидратации неспособен проникать дальше в подложку.

В связи со способом конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, предпочтительно, если подложки используемого катализатора представляют собой экструдаты в форме пеллет и предпочтительно являются керамическими. При экструдировании и последующем кондиционировании пеллет катализатора органические связующие, имеющиеся на поверхности подложки, эффективно улетучиваются почти без остатка, и пеллеты приобретают соответствующую прочность.

Предпочтительно конверсию смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола осуществляют непрерывно в присутствии катализатора, описанного выше, в реакторе с неподвижным слоем. Таким путем можно достигать максимально возможного объема переработки глицерина, и в то же время очень высокой конверсии в пропанола, свыше 85%. Вследствие иммобилизации другого, водорастворимого катализатора дегидратации, ставшей возможной при помощи специальных подложек катализатора, активность катализатора сохраняется на указанном высоком уровне в течение длительного периода времени, и интервалы замены катализатора, а, следовательно, периоды простоя установки сокращаются до минимума. Реактор с неподвижным слоем предпочтительно является одноступенчатым.

В предпочтительном варианте способа в качестве подложки катализатора используют смешанные оксиды кремния, вольфрама, циркония и/или алюминия, предпочтительно диоксид циркония, цеолиты (предпочтительно синтетические алюмосиликаты и алюмофосфаты), предпочтительно цеолиты VFI или цеолиты VPI-5, деалюминированные цеолиты USY и/или диоксид алюминия. В ходе серии испытаний оказалось, что такие подложки являются особенно эффективными.

Предпочтительно также, если катализатор содержит платиновую добавку. Согласно предшествующему уровню техники, осуществление иммобилизации платины как второго каталитически активного вещества катализатора на подложке не представляет собой проблемы. В соответствии с текущим уровнем техники, ZrO_2 не является предпочтительным катализатором конверсии глицерина в пропанола, но в качестве материала носителя катализатора он является предпочтительным во многих реакциях вследствие его высокой термической стабильности, высокой твердости и хорошей стабильности в восстановительных условиях. Предположительно, кислотные центры необходимы для стадии дегидратации, на которой возможными продуктами превращения глицерина являются ацетол и 3-оксипропионовый альдегид. Возможным вариантом для стадии дегидратации также могла бы быть фосфорновольфрамовая кислота. За гидрирование промежуточных продуктов ответственным является предпочтительно металлический катализатор. Известно, что катализаторами гидрирования являются драгоценные металлы, такие как платина, предположительно, вследствие того, что они активируют молекулы водорода. Возможным вариантом также является рутений, поскольку он не чувствителен к сере, как другие катализаторы. Можно использовать также и цветные металлы (недрагоценные металлы), такие как медь или никель. В общем случае катализатор должен содержать оптимальное соотношение кислотных и гидрирующих центров, а также предпочтительно должен быть как можно более стойким к отравлению. В дополнение к подложке, состав катализатора предпочтительно состоит из пропорциональной доли платины, рутения, меди или никеля в количестве от 0,5 до 5 мас.%, предпочтительно от 1 до 3 мас.%, особенно предпочтительно, по существу 1,5 мас.%, и кремневольфрамовой кислоты или фосфорновольфрамовой кислоты в количестве от 5 до 20 мас.%, предпочтительно от 7,5 до 15 мас.%, особенно предпочтительно, по существу 12 мас.%

В качестве исходного материала, т.е. в качестве смеси веществ, содержащей глицерин, можно использовать сырой глицерин, технический глицерин и/или очищенный глицерин. Особенно предпочтительно, если используют сырой глицерин, поскольку он характеризуется низкой стоимостью и является побочным продуктом воплощения различных способов. Кроме того, (правовые) рекомендательные нормы для усовершенствованных биотоплив, особенно согласно Директиве (ЕС) 2015/1513, приложение IX, часть А, также известной как "RED II", обычно включают в себя только указанное вещество. По показателям содержания глицерина и доли примеси технический глицерин находится между сырым глицерином и очищенным глицерином.

Предпочтительно, на первой стадии способа смесь веществ, содержащую глицерин, отводят из ем-

кости для хранения и предпочтительно фильтруют, в частности, для удаления любых нерастворенных твердых веществ и нежелательных сопутствующих веществ, содержащихся в ней, в зависимости от качества смеси веществ, содержащей глицерин, в частности, в зависимости от степени загрязнения. Смесь веществ, содержащую глицерин, необязательно, можно подвергать центрифугированию до или после данной стадии. Затем (предпочтительно, подвергнутой предварительной обработке) смесь веществ, содержащую глицерин, предпочтительно смешивают с водой и разбавляют, при этом содержание глицерина предпочтительно доводят до величины от 5 до 80 процентов, особенно предпочтительно, от 10 до 60 процентов, еще более предпочтительно, от 15 до 50 процентов, в зависимости от конечной структуры желаемого продукта, причем содержание глицерина доводят до величины, 0,7-0,9-кратной желаемой, стехиометрически возможной концентрации (количество вещества) пропанола-1 в конечном продукте. В случае осуществления указанной стадии смесь веществ, содержащая глицерин, далее в настоящем документе относится к смеси первоначальной (предпочтительно, подвергнутой предварительной обработке) смеси веществ, содержащей глицерин, с водой, полученной на данной стадии.

На предпочтительной стадии способа смесь веществ, содержащую глицерин, предпочтительно нагревают с помощью теплообменника, предпочтительно экономайзера, для квазиadiaбатического проведения реакции, предпочтительно до температуры от 150 до 300°C, особенно предпочтительно до температуры от 190 до 250°C, еще более предпочтительно, по существу до 220°C. К смеси веществ, содержащей глицерин, предпочтительно добавляют водород, предпочтительно в статическом смесителе, при этом количество водорода предпочтительно доводят до 10-60-кратного избытка по отношению к желаемой, стехиометрически возможной концентрации (количество вещества) пропанола-1 в конечном продукте.

В случае осуществления указанной стадии смесь веществ, содержащая глицерин (в дополнение к любым предыдущим добавкам и очисткам), относится к смеси веществ, смешанной с водородом.

Затем смесь веществ, содержащую глицерин, пропускают через каталитический реактор, предпочтительно непрерывного действия, с неподвижным слоем катализатора. Технологическую текучую среду (смесь прореагировавших веществ, содержащую глицерин) после реактора с неподвижным слоем предпочтительно направляют в теплообменник для подвода тепла. Энергии тепла процесса соответствующим образом достаточно для обеспечения предварительного нагрева смеси веществ, содержащей глицерин, перед осуществлением реакции в реакторе с неподвижным слоем, т.е. не нужно подводить никакой внешней энергии для реакции и/или отводить ее (за исключением запуска установки); таким образом, реакция предпочтительно является адиабатической.

Далее технологическую среду предпочтительно расширяют, до давления, составляющего предпочтительно 0,2-0,02-кратную величину, особенно предпочтительно, 0,1-0,03-кратную величину, еще более предпочтительно, по существу 0,04-кратную величину от первоначального давления. Затем водород предпочтительно выделяют из смеси прореагировавших веществ с помощью сепараторного устройства, при этом извлекаемый водород повторно сжимают компрессором и добавляют к свежему водороду, который добавляют к смеси веществ перед осуществлением реакции в реакторе с неподвижным слоем. Доля извлеченного водорода в общем количестве водорода, используемом для реакции, предпочтительно составляет от 50 до 99 процентов, особенно предпочтительно, от 70 до 97 процентов.

На еще более предпочтительных стадиях способа целевую органическую фракцию можно получать из смеси прореагировавших веществ, предпочтительно физическим путем, особенно предпочтительно путем дистилляции, т.е. удаляют технологическую воду, имеющуюся в составе, а также образовавшуюся как побочный продукт, и получают чистые пропанола-1, и пропанола-2. Поток продуктов предпочтительно содержит от 10 до 22 мас.% пропанола-2 и от 60 до 85 мас.% пропанола-1, например, 20 мас.% пропанола-2 и 70 мас.% пропанола-1. Однако может также получаться только один из двух спиртов. Предпочтительно, пропанола-1 и/или пропанола-2 получают/получается при помощи каскада для обработки, вначале путем удаления воды из смеси веществ, прореагировавших в реакторе с неподвижным слоем, и затем получения чистых пропанолов, при этом отделенную технологическую воду добавляют к свежей воде в смесителе для воды, который обычно представляет собой традиционный смеситель, и используют водную смесь в данном способе, особенно предпочтительно, на более раннем этапе, конкретно, при смешивании в смесителе со смесью, содержащей глицерин, а еще предпочтительнее, извлеченная технологическая вода составляет долю от 80 до 100 процентов, предпочтительно от 90 до 100 процентов в расчете на общее количество воды, используемой в данном способе. В качестве альтернативы или дополнительно, полученную целевую органическую фракцию также можно использовать на дополнительной стадии способа для получения длинноцепных углеводов, т.е. для получения их путем олигомеризации.

Предпочтительно, реакцию осуществляют в реакторе с неподвижным слоем при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно, от 190 до 250°C, особенно предпочтительно, от 210 до 230°C. Эксперименты показали, что при более низких температурах конверсия была низкой, тогда как высокие температуры обуславливали более низкую селективность по пропанолу, а при использовании упомянутых температурных интервалов, особенно интервала от 210 до 230°C, эффективность была высокой в аспекте оптимального соотношения между подводом энергии, конверсией и селективностью.

В предпочтительном варианте превращение осуществляют в реакторе с неподвижным слоем при

давлении от 10 до 100 бар, предпочтительно от 15 до 75 бар, еще более предпочтительно, от 25 до 50 бар, поскольку в указанных условиях также может достигаться особенно высокая эффективность.

В частности, поток продуктов, образующийся в результате воплощения способа согласно настоящему изобретению, содержит от 0,1 до 5 мас.% MeOH, от 3 до 6 мас.% EtOH, от 10 до 22 мас.% пропанола-2, от 3 до 6 мас.% ацетона и от 60 до 85 мас.% пропанола-1. Предпочтительно, достигается содержание глицерина в данном продукте, составляющее менее 0,05 мас.%.

В одном из вариантов осуществления используют сырой глицерин, химический анализ которого показал следующий состав:

Na: 0,13 мас.%;
 Ca: < 0,01 мас.%;
 K: 0,61 мас.%;
 Al: < 0,001 мас.%;
 Si: < 0,001 мас.%;
 Fe: 0,0004 мас.%;
 Cr: < 0,0001 мас.%;
 Ni: < 0,0001 мас.%;
 S: 0,5548 мас.%;
 Cl: < 0,0001 мас.%;
 V: < 0,001 мас.%;
 Zn: < 0,001 мас.%;
 углерод: 32,30 мас.%;
 водород: 9,80 мас.%;
 вода: 14,0 мас.%;
 содержание глицерина: 79,9 мас.%;
 кислотное число: 0,45 мг КОН/г.

В данном варианте воплощения способ осуществляют при скорости подачи WHSV (массовая почасовая объемная скорость) 0,80 в час, отношении водорода к глицерину 33 моль/моль, средней температуре реакции 220°C, при этом температура, распределенная по всему реактору, составляет от 217 до 225°C, и давлении 50 бар.

В результате это приводило к получению следующего состава продуктов:

MeOH: 0,3 мас.%;
 EtOH: 5,6 мас.%;
 пропанол-2: 13,9 мас.%;
 ацетон: 5,5 мас.%;
 пропанол-1: 74,6 мас.%.
 Следы других аналитов, неорганические компоненты и воду удаляли экстрактивной дистилляцией.

Конверсия зависит от скорости WHSV или мольного отношения водорода к глицерину и температуры. В качестве примера достигались следующие значения конверсии.

Пример 1.

WHSV: 0,07 в час; отношение водорода к глицерину: 133 моль/моль

Температура [°C]	200	225	250
Конверсия [%]	100	100	100

Пример 2.

WHSV: 0,07 в час; отношение водорода к глицерину: 66 моль/моль

Температура [°C]	200	225	250
Конверсия [%]	75	100	100

Пример 3

WHSV: 0,15 в час; отношение водорода к глицерину: 32 моль/моль

Температура [°C]	200	225	250
Конверсия [%]	58	99	100

Пример 4.

WHSV: 0,21 в час; отношение водорода к глицерину: 33 моль/моль

Температура [°C]	200	225	250
Конверсия [%]	22	80	96

Конверсию (в%) вычисляли в соответствии с выражением

$$\frac{\text{глицерин(вход)} - \text{глицерин(выход)}}{\text{глицерин(выход)}} * 100$$

Более высокие температуры благоприятствуют более высоким конверсиям. Аналогичным образом, более высокие мольные отношения благоприятствуют более высоким конверсиям. Больше 80 мас.% гли-

церина можно превращать в пропанола, предпочтительно, больше 90 мас. %.

При обращении к устройству для каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем согласно данному изобретению предпочтительно, если подложки катализатора предпочтительно являются пеллетами керамических экструдатов.

Кроме того, предпочтительно, если подложки катализатора представляют собой смешанные оксиды кремния, вольфрама, циркония и/или алюминия, предпочтительно, диоксид циркония, алюмосиликатные цеолиты и/или алюмофосфатные цеолиты, предпочтительно, цеолиты VFI и/или цеолиты VPI-5, деалюминированные цеолиты USY и/или диоксид алюминия. Также может быть предпочтительным, если подложка содержит платиновую добавку. Реактор с неподвижным слоем, более предпочтительно, подходит для непрерывной работы.

Данное устройство предпочтительно содержит один или несколько следующих объектов:

емкость для хранения смеси веществ, содержащей глицерин,
 фильтровальное устройство для удаления нерастворенных твердых веществ и/или нежелательных сопутствующих веществ, имеющихся в смеси веществ, содержащей глицерин,
 первый смеситель для разбавления смеси веществ, содержащей глицерин, водой,
 теплообменник, предпочтительно, экономайзер, для нагревания смеси веществ, содержащей глицерин,
 предпочтительно статический, второй смеситель для добавления водорода к смеси веществ, содержащей глицерин,
 линию для возврата смеси веществ, подвергнутой превращению в реакторе с неподвижным слоем, в теплообменник,
 разделительное устройство для извлечения водорода из смеси веществ, прореагировавших в реакторе с неподвижным слоем, и, предпочтительно, компрессор для сжатия извлеченного водорода, который можно подавать в исходный водород и смешивать с ним,

каскад 11 для обработки, в котором разделяются чистые пропанола и технологическая вода при помощи экстрагентов, при этом экстрагенты для контура экстракции извлекают в каскаде для обработки, и предпочтительно также извлекают технологическую воду, предпочтительно в целях повторного использования для получения разбавленной смеси веществ, содержащей глицерин, в смесителе.

При обращении к катализатору каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем согласно данному изобретению предпочтительно, если подложки, предпочтительно керамические, являются пеллетами экструдатов. Кроме того, предпочтительно, если подложки катализатора содержат смешанные оксиды кремния, вольфрама, циркония и/или алюминия, предпочтительно, диоксид циркония, алюмосиликатные и/или алюмофосфатные цеолиты, предпочтительно цеолиты VFI и/или цеолиты VPI-5, деалюминированные цеолиты USY и/или диоксид алюминия, а также, предпочтительно, платиновую добавку, и/или если катализатор подходит для непрерывной работы реактора с неподвижным слоем.

При обращении к способу получения катализатора каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем согласно данному изобретению, существенно, чтобы базовые материалы подложки уже заключали в себе поры подходящего размера, в частности, поры на поверхности диаметром от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем, так, чтобы в конечном итоге диаметр пор на поверхности подложек на их участке составлял от 10 до 25 ангстрем, предпочтительно от 12 до 20 ангстрем, особенно предпочтительно, по существу 15 ангстрем. Если диаметр пор базовых материалов еще не находится в пределах соответствующего диапазона, как в случае цеолитов USY, сначала необходимо довести диаметр пор до подходящего размера при помощи соответствующих мер, в частности, деалюминирования. Цеолиты USY являются цеолитами, которые известны как ультрастабилизированные (Y-)цеолиты. Они действительно имеют слишком малый размер пор, но являются чрезвычайно стабильными механически. Данное свойство имеет значение особенно при масштабировании, например, вследствие высоких реакторов и напряжения сжатия, вызываемого собственной массой.

Если указанные цеолиты USY деалюминированы, т.е. определенная часть алюмосиликатного компонента впоследствии удалена химическим путем, размер пор может увеличиваться соответствующим образом, в частности, до упомянутого выше желаемого диаметра пор на поверхности подложки. В итоге, размер пор, механическая стабильность и возможность поверхностных взаимодействий или физической адсорбции для иммобилизации, например, кремневольфрамовой кислоты являются решающими критериями для выбора материала подложки. При обращении к использованию цеолитов USY, которые первоначально еще не имеют надлежащего размера пор, в качестве базового материала для получения подложек катализатора, предпочтительно, если деалюминирование осуществляют с использованием комплексобразующего реагента, конкретно ЭДТА.

Предпочтительно, если в качестве базовых материалов для подложек (материал носителя) катализатора используют смешанные оксиды кремния, вольфрама, циркония и/или алюминия, предпочтительно диоксид циркония, алюмосиликатные и/или алюмофосфатные цеолиты, предпочтительно цеолиты VFI и/или цеолиты VPI-5, деалюминированные цеолиты USY и/или диоксид алюминия.

Предпочтительно сначала органические связующие вводят в базовые материалы, которые находят-

ся предпочтительно в форме порошка, и затем их равномерно замешивают с образованием базового соединения, а после этого органические связующие выжигают практически без остатка, особенно по существу на поверхности подложки. В качестве органического связующего предпочтительно используют дисперсию, особенно предпочтительно, нанодисперсию, состоящую из полимеров, предпочтительно полистирола, и воды, при этом содержание полимера в дисперсии предпочтительно составляет меньше 5 мас.%, особенно предпочтительно, меньше 1 мас.%. Далее из основной массы экструдированных гранул, предпочтительно под давлением от 5 до 120 бар, особенно предпочтительно, от 20 до 100 бар, еще предпочтительнее, от 40 до 80 бар, диаметром от 1 до 8 мм, предпочтительно от 2 до 6 мм, особенно предпочтительно от 3 до 4 мм и/или длиной от 0,25 до 4 см, предпочтительно от 0,4 до 3 см, особенно предпочтительно, от 0,5 до 2 см, и предпочтительно кондиционируют гранулы при температуре от 400 до 1000°C, предпочтительно от 500 до 750°C, еще более предпочтительно, по существу при 600°C в течение периода времени от 24 до 168 ч, предпочтительно от 36 до 96 ч, даже более предпочтительно, по существу в течение 48 ч.

Кроме того, предпочтительно, если экструдированные гранулы подложки пропитывают платиной, при этом для пропитки используют водный раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ объемом предпочтительно от 0,5 до 3 л, предпочтительно, по существу 1,5 л с концентрацией от 15 до 300 ммоль/л, предпочтительно, по существу 75 ммоль/л, на 1000 г материала подложки. Затем гранулы предпочтительно сушат, причем указанную операцию выполняют при температуре от 60 до 120°C, предпочтительно, по существу при 90°C. После этого гранулы предпочтительно прокачивают при температуре от 250 до 450°C, предпочтительно по существу при 350°C в течение периода времени от 6 до 24 ч, предпочтительно, по существу в течение 12 ч.

Дополнительно предпочтительной является последующая пропитка подложки с платиновой добавкой водным раствором кремневольфрамовой кислоты объемом от 0,5 до 3 л, предпочтительно, по существу 1,5 л, с концентрацией от 25 до 100 ммоль/л, предпочтительно, по существу 50 ммоль/л для закрепления катализатора дегидратации на поверхности; предпочтительно, последующая сушка при температуре от 60 до 120°C, предпочтительно, по существу при 90°C, и предпочтительно, последующая прокатка при температуре от 250 до 450°C, предпочтительно, по существу при 350°C, в течение периода времени от 6 до 24 ч, предпочтительно, по существу 12 ч.

Испытания показали, что при использовании упомянутого способа получения и выборе подложек с предварительно заданным размером пор, другие катализаторы с высокой растворимостью в воде, в частности, катализаторы дегидратации, такие как кремневольфрамовая кислота, иммобилизуются на подложке катализатора. Это означает, что, в ходе реакции, которую осуществляют в жидкой, водной фазе и под вышеупомянутым давлением, катализатор дегидратации не может растворяться в результате гидратации и остается стабильно иммобилизованным, а, кроме того, активные центры остаются свободно доступными. Наиболее вероятно, что иммобилизация катализатора дегидратации, в частности, кремневольфрамовой кислоты, обусловлена физико-химическими взаимодействиями, с одной стороны (предположительно, силами ван-дер-Ваальса в сочетании с адсорбционным эффектом), а также идеальным диаметром пор и, таким образом, недоступностью катализатора дегидратации для гидратации, с другой стороны.

Альтернативная возможность заключается в совместном экструдировании катализатора дегидратации, например, кремневольфрамовых оксидов, непосредственно с материалом носителя, например, диоксидом циркония так, чтобы диаметр пор не должен был приниматься в расчет для последующей пропитки. Однако оказалось, что указанная альтернатива является очень дорогостоящей и сложной.

Данное изобретение дополнительно поясняется ниже на основе предпочтительного варианта осуществления, показанного на чертеже, которым, однако, изобретение не должно ограничиваться никоим образом.

На чертеже конкретно представлено следующее.

На чертеже представлен предпочтительный вариант осуществления способа и устройства для каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе с неподвижным слоем.

На чертеже показан предпочтительный вариант осуществления устройства 1 для каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола, в реакторе 2 с неподвижным слоем. В частности, в качестве исходного материала используют сырой глицерин, который отводят из емкости 3 для хранения. Затем смесь веществ, содержащую глицерин, подают, предпочтительно при помощи насоса, в фильтровальное устройство 4, в котором ее фильтруют с целью удаления любых нерастворенных твердых веществ и нежелательных сопутствующих веществ, которые могут в ней содержаться, в зависимости от качества смеси веществ, содержащей глицерин. В конкретном варианте осуществления фильтровальное устройство состоит из двух фильтров с обратной промывкой, установленных по схеме с резервированием, причем перед каждым фильтром с обратной промывкой предпочтительно установлен регулирующий клапан. Затем отфильтрованную смесь веществ, содержащую глицерин, смешивают с водой в смесительном сосуде 5 и разбавляют, при этом достигаемое в результате содержание глицерина предпочтительно составляет от 10 до 60 процентов. Смесительный сосуд 5 снабжен предохранительным клапаном (клапан сброса давления).

Затем отфильтрованную и разбавленную смесь веществ, содержащую глицерин, нагревают при по-

мощи теплообменника экономайзера 6, в который подают смесь веществ, содержащую глицерин, насосом, а после этого добавляют водород в статическом смесителе 7, а затем смесь предпочтительно пропускают через холодильник. После этого указанную смесь подают в каталитический реактор 2 непрерывного действия с неподвижным слоем, который, в свою очередь, предпочтительно содержит предохранительный клапан. Прореагировавшую смесь веществ подают по линии 8 для притока тепла в теплообменник 6. Энергия тепла отходящего потока процесса является достаточной для подогрева отфильтрованной и подвергнутой смешению смеси веществ, содержащей глицерин, и обычно не требуется подачи внешней энергии для проведения реакции. Таким образом, данная реакция является адиабатической. Исключением из этого, конечно, является выполнение процесса запуска.

Затем прореагировавшую смесь веществ подают через промывной клапан в разделительное устройство 9, в частности, газо-жидкостной сепаратор или испарительный барабан, для извлечения водорода из смеси веществ, подвергнутой превращению в реакторе с неподвижным слоем. Поток рециркулирующего газообразного водорода пропускают через воздушный холодильник, и сопутствующие высоколетучие органические компоненты снова конденсируются в сосуде сепаратора. Далее часть потока рециркулирующего газообразного водорода после регулирующего клапана сжигают в факеле для освобождения от газообразных побочных продуктов (в частности, главным образом, пропана), при этом доля сжигаемого в факеле потока рециркулирующего газообразного водорода составляет меньше 0,5%, а особенно предпочтительно, меньше 0,1%. Затем извлеченный водород снова сжимают в компрессоре 10 и добавляют к свежему водороду, с которым смешивают смесь веществ, содержащую глицерин, в статическом смесителе 7, при этом доля рециркулирующего водорода в водороде, поступающем за один цикл, предпочтительно составляет от 70 до 97 процентов. Затем из прореагировавшей смеси веществ можно получать чистые пропанола в каскаде 11 для обработки, в который прореагировавшую смесь веществ подают через теплообменник и холодильник, и в том же каскаде для обработки можно извлекать экстрагенты для контура экстракции, и также извлекают технологическую воду для повторного использования при получении разбавленной смеси веществ, содержащей глицерин, причем извлеченную технологическую воду смешивают со свежей водой в смесителе 12 воды, а затем добавляют к смеси веществ, содержащей глицерин, в смесителе 5. Предпочтительно, доля извлеченной технологической воды составляет от 80 до 100 процентов в расчете на общее количество воды, поступающей за цикл, еще предпочтительнее, от 90 до 100 процентов.

Прореагировавшая смесь веществ, направляемая в каскад 11 для обработки, вначале проходит через регулирующий клапан и подается в разделительное устройство, в которое подают толуол в качестве экстрагента и в котором от прореагировавшей смеси веществ отделяют технологическую воду, которую затем подают в смеситель 12 воды через регулирующий клапан, как уже пояснялось, при этом грязную воду отводят через дополнительный регулирующий клапан. Кроме того, смесь пропанолов и толуола подают из разделительного устройства в первую экстракционную колонну, в которую добавляют N-метил-2-пирролидон (NMP) в качестве экстрагента. В указанной экстракционной колонне при 108°C извлекают верхний продукт, содержащий целевую фракцию (пропанола), а затем с помощью конденсационной колонны при 30°C получают пропанола. Кроме того, из первой экстракционной колонны выделяют смесь толуола и NMP, например, при температуре 160°C, при помощи испарительной колонны и подают во вторую экстракционную колонну, например, при 134°C. В указанной второй экстракционной колонне отводят нижний продукт, отгоняют остаточный толуол и подают обратно во вторую экстракционную колонну для подвода энергии, а далее неиспарившийся NMP, смешанный со свежим NMP в статическом смесителе, насосом снова подают обратно в первую экстракционную колонну при температуре около 232°C для выделения пропанолов. Во второй экстракционной колонне также отводят верхний продукт, выделяют конденсацией толуол при температуре ниже 125°C, подают насосом и в статическом смесителе смешивают со свежим толуолом из разделительного устройства для использования в качестве экстрагента.

Вариант осуществления, показанный на чертеже и поясненный в сочетании с ним, служит для объяснения изобретения, а не ограничивает его. Температуры, указанные в варианте осуществления, должны восприниматься только в качестве примеров; возможны и другие температуры.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ каталитической конверсии смеси веществ, содержащей глицерин, в пропанола в реакторе (2) с неподвижным слоем, в котором подложка катализатора содержит неорганические материалы и/или оксиды металлов, отличающийся тем, что подложка имеет на поверхности поры диаметром от 10 до 25 ангстрем, при этом катализатор содержит кремневольфрамовую кислоту или фосфорновольфрамовую кислоту, платину, рутений, медь или никель, причем смесь веществ, содержащая глицерин, представляет собой сырой глицерин, который представляет собой жидкую смесь с долей глицерина, составляющей по меньшей мере 60 мас.%; и указанная смесь дополнительно содержит минеральную часть, содержащую натрий, калий, кальций, магний, хлор и фосфор, в количестве от 1 до 10 мас.%, и водную часть, составляющую более 5 мас.%, причем реакцию смеси веществ, содержащей глицерин, осуществляют непре-

ривно в реакторе (2) с неподвижным слоем.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что подложка имеет на поверхности поры диаметром от 12 до 20 ангстрем, предпочтительно 15 ангстрем.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что подложка является экструдатом в форме пеллет.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что реактор (2) с неподвижным слоем является одноступенчатым реактором.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что в качестве подложки катализатора используют смешанные оксиды кремния, вольфрама, циркония и/или алюминия.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ включает одну или несколько следующих стадий, на которых

отводят смесь веществ, содержащую глицерин, из емкости (3) для хранения,

фильтруют смесь веществ, содержащую глицерин, и/или

смешивают смесь веществ, содержащую глицерин, с водой в смесителе (5).

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ включает одну или несколько следующих стадий, на которых

нагревают смесь веществ, содержащую глицерин, с помощью теплообменника (6), предпочтительно экономайзера,

добавляют водород к смеси веществ, содержащей глицерин, предпочтительно в статическом смесителе (7),

возвращают тепло смеси веществ, прореагировавших в реакторе (2) с неподвижным слоем, в теплообменник (6) для передачи тепла смеси веществ, содержащей глицерин, перед проведением реакции, так чтобы данный способ являлся адиабатическим.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что из смеси веществ, прореагировавших в реакторе (2) с неподвижным слоем, выделяют водород посредством сепараторного устройства (9), при этом извлеченный водород предпочтительно повторно сжимают далее в компрессоре (10) и добавляют к свежему водороду, при этом водородную смесь особенно предпочтительно используют в способе на более раннем этапе, а извлеченный водород более предпочтительно составляет долю от 50 до 99%, предпочтительно от 70 до 97% в расчете на общее количество водорода, используемого в данном способе.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что пропанола, предпочтительно пропанол-1 и пропанол-2, получают из смеси веществ, прореагировавших в реакторе (2) с неподвижным слоем, предпочтительно сначала путем удаления воды из смеси веществ, прореагировавших в реакторе (2) с неподвижным слоем, при помощи каскада (11) для обработки и получения чистых пропанолов, при этом отделенную технологическую воду добавляют к свежей воде в смесителе (12) воды и водную смесь используют в данном способе, предпочтительно, на более раннем этапе, для смешивания в смесителе (5), и более предпочтительно, извлеченная технологическая вода составляет долю от 80 до 100%, предпочтительно от 90 до 100% в расчете на общее количество воды, используемой в данном способе и/или из смеси веществ, прореагировавших в реакторе (2) с неподвижным слоем.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что реакцию проводят в реакторе (2) с неподвижным слоем при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно от 190 до 250°C, особенно предпочтительно от 210 до 230°C.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что реакцию проводят в реакторе (2) с неподвижным слоем под давлением от 10 до 100 бар, предпочтительно от 15 до 75 бар, особенно предпочтительно от 25 до 50 бар.

