



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 89906

(13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 29/60 (2006.01)

B01J 23/72

C07C 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 1,2-ПРОПАНДІОЛУ

1

2

(21) a200811765

(22) 02.03.2007

(24) 10.03.2010

(86) PCT/EP2007/051983, 02.03.2007

(31) 06004414.6

(32) 03.03.2006

(33) EP

(31) 60/778,371

(32) 03.03.2006

(33) US

(46) 10.03.2010, Бюл.№ 5, 2010 р.

(72) ХЕНКЕЛЬМАНН ЙОХЕМ, DE, БЕККЕР МИХАЕЛЬ, DE, БЮРКЛЕ ЙОХЕН, DE, ВАЛЬ ПЕТЕР, DE, ТАЙС ГЕРХАРД, DE, МАУРЕР ШТЕФАН, DE

(73) БАСФ SE, DE

(56) DE 4302464, A, 04.08.1994

EP 0 523 015, A, 13.01.1993

(57) 1. Спосіб одержання 1,2-пропандіолу, в якому а) забезпечують гліцеринвмісний потік, що має вміст води не більше ніж 30 мас. % і б) гліцеринвмісний потік піддають гідруванню в присутності мідьвмісного гетерогенного каталізатора при температурі від 100 до 320 °C і тиску від 100 до 325 бар.

2. Спосіб за п. 1, в якому на стадії а) гліцеринвмісний потік утворюють при трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот з одержанням алкілових естерів вищих жирних кислот.

3. Спосіб за одним з пп. 1 і 2, де гліцеринвмісний потік має вміст води не більше ніж 20 мас. %.

4. Спосіб за одним з пп. 1 і 2, де гліцеринвмісний потік є по суті безводним.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому на стадії а) гліцеринвмісний потік піддають обробці за допомогою принаймні одного способу обробки, який вибирають з термічної обробки, адсорбції, іонообміну, мембранного розділення, кристалізації, екстракції або комбінації двох або більше з цих способів.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому на стадії а) гліцеринвмісний потік піддають дистиляції для зменшення вмісту води і/або для видалення компонентів, які шкідливо впливають на каталітичне гідрування.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому на стадії а) гліцеринвмісний потік піддають ка-

талітичній десульфурізації, якщо необхідно, в присутності водню, для зменшення вмісту сірковмісних сполук, особливо сірковмісних ароматичних сполук.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому на стадії а) гліцеринвмісний потік вводять в контакт з принаймні одним адсорбентом для видалення компонентів, які шкідливо впливають на каталітичне гідрування.

9. Спосіб за п. 8, де адсорбент містить принаймні один компонент, придатний для застосування як каталізатор гідрування на стадії б).

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де забезпечення гліцеринвмісного потоку на стадії а) включає наступні стадії:

а1) забезпечення біогенної жирної і/або олієвмісної вихідної суміші,

а2) трансестерифікацію тригліцеридів жирних кислот, присутніх у вихідній суміші, використовуючи принаймні один C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-моноалканол і, якщо необхідно, естерифікацію вільних жирних кислот, присутніх у вихідній суміші з утворенням естерифікаційної суміші,

а3) розділення естерифікаційної суміші з одержанням принаймні однієї фракції, збагаченої C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-моноалкіловими естерами, і принаймні однієї фракції, збагаченої гліцерином, вивільненим при трансестерифікації,

а4) якщо необхідно, очищення фракції, збагаченої гліцерином.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, де каталізатором гідрування, використовуваним на стадії б), є каталізатор Ренея.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, де каталізатор гідрування, використовуваний на стадії б), містить принаймні 23 мас. %, переважно принаймні 35 мас. %, міді, в оксидній і/або елементній формі, виходячи із загальної маси каталізатора.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, де каталізатор гідрування, використовуваний на стадії б), містить наступні метали, кожен у формі оксиду або в елементній формі або у вигляді їх комбінації:

Cu,  
Cu, Ti,  
Cu, Zr,  
Cu, Mn,

(13) C2

(11) 89906

(19) UA

Cu, Al,  
Cu, Ni, Mn,  
Cu, Al, принаймні один додатковий метал, що ви-  
бирають з La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co,

Cu, Zn, Zr,  
Cu, Cr, Ca,  
Cu, Cr, C,  
Cu, Al, Mn, необов'язково Zr.

Представлений винахід стосується способу одержання 1,2-пропандіолу, в якому гліцерин-вмісний потік, зокрема, потік одержаний в промисловому масштабі при одержанні біодизеля, піддають гідруванню.

Зменшення покладів нафти і збільшення ціни пального призводить до росту зацікавленості у заміниках пального, що одержують на основі нафти, використовуючи економічні і дружні до оточуючого середовища альтернативи. Давно відомі способи одержання пального з біогенних жирів або оліє-вмісних вихідних сумішей і використання олії одержаної, наприклад, в ресторанах, і тваринних жирів. Рапсова олія на сьогоднішній день переважно використовується в Центральній Європі як вихідний матеріал при виробництві біогенних палив. Біогенні олії і жири самі по собі є менш придатними як моторне паливо, оскільки вони мають перед цим очищуватись використовуючи досить складні методики. Вони включають видалення лецитинів, карбогідратів і протеїнів, видалення так званих масляних фуз і видалення вільних жирних кислот присутніх у відносно великих кількостях, наприклад, в рапсовій олії. Рослинні олії оброблені таким чином все же відрізняються за технічними властивостями від звичайних дизельних палив за декількома показниками. Таким чином, вони мають як правило вищу густину ніж дизельне паливо, цетанове число рапсової олії є нижчим ніж у дизельного палива і в'язкість є в декілька разів вищою порівняно з дизельним паливом. Це призводить до недопустимого погіршення властивостей палива, таких як, неоднорідна робоча поведінка двигуна, значне збільшення гучності і, внаслідок вищої в'язкості, гірше стиснення і горіння в камері згорання. Тому, у звичайних двигунах, застосування чистої рослинної олії призводить до коксування, пов'язаного із збільшенням виділення часточок. Відомо, що ці проблеми можуть бути вирішені шляхом перетворення тригліцеридів (естерів жирних кислот гліцерину) присутніх в біогенній олії і жирних вихідних сумішах у моноалкілові естери жирних кислот, зокрема, метиловий або етиловий естери. Ці естери, також згадуються як "біодизель", можуть як правило використовуватись в дизельних двигунах без суттєвих модифікацій, вони часто навіть можуть зменшувати відкладення вуглеводнів, що незгоріли, і часточок сажі порівняно з нормальним дизельним паливом. Трансестерифікація тригліцеридів для одержання біодизеля також призводить до одержання гліцерину (~10%), який, з причин ефективності і екологічних вимог, повинен бути утилізований. Тому необхідні ефективні і економічні способи які також дозволять утилізувати гліцерин одержаний при виробництві біодизеля. Зокрема, ці способи також повинні бути придатні для утилізації потоків гліцерину в промисловому масштабі.

US 2,360,844 описує спосіб одержання мила, в якому неочищений гліцерид трансестерифікують C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолами і вивільнений гліцерин відокремлюють від моноалкілових естерів. Утилізація одержаного гліцерину не описується.

US 5,354,878 описує спосіб одержання нижчий алкіл естерів вищих жирних кислот, що мають низький залишковий вміст гліцерину, шляхом трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот і застосування цих естерів як дизельного палива.

DE 102 43 700 A1 описує безконтактний спосіб одержання алкілових естерів вищих жирних кислот, зокрема, біодизеля, з вихідної суміші тригліцериду жирної кислоти, що містить вільні жирні кислоти, шляхом комбінації кислотної естерифікації і основної трансестерифікації. Одержаний при трансестерифікації гліцерин частково використовують як захоплюючий агент в естерифікації вільних жирних кислот.

Відомо, що спирти, які мають відносно високе гідроксильне число, можуть бути перетворені у спирти, що мають нижче гідроксильне число, шляхом каталітичного гідрування. Таким чином, німецький патент 524 101 описує такий спосіб, в якому, між тим, гліцерин піддають газофазному гідруванню в присутності каталізатора гідрування використовуючи водень у великому надлишку. Більш особливо, для гідрування гліцерину використовують мідний або кобальтовий каталізатори активовані Cr.

Німецький патент 541 362 описує спосіб гідрування поліоксисполук, таких як, наприклад, гліцерин, в присутності каталізаторів при підвищених температурах, вище 150°C, і при надлишковому тиску. Особливо, описується гідрування гліцерину використовуючи нікелевий каталізатор при температурі від 200 до 240°C і тиску водню 100 атм.

R. Connor і H. Adkins, в J. Am. Chem. Soc. 54, 1932, сторінки 4678-4690, описують гідрогеноліз кисневмісних органічних сполук, де 98% гліцерину перетворюється у 1,2-пропандіол в присутності каталізатору оксид міді-хрому-барію.

C. Montassier et al., в Bulletin de la Societe Chimique de France 1989, No. 2, сторінки 148-155, описують дослідження механізму реакції каталітичного гідрування поліолів в присутності різних металічних каталізаторів, таких як, наприклад, гліцерин в присутності міді Ренея.

J. Chaminand et al., в Green Chem. 6, 2004, сторінки 359-361, описує гідрування водних розчинів гліцерину при 180°C і тиску водню 80 бар в присутності закріплених металічних каталізаторів на основі Cu, Pd і Rh.

DE 43 02 464 A1 описує спосіб одержання 1,2-пропандіолу гідруванням гліцерину в присутності гетерогенного каталізатора при тиску від 20 до 300 бар, зокрема при від 100 до 250 бар, і температурах від 150°C до 320°C, гліцерин у вигляді пари

або рідини пропускають над шаром каталізатора. Між тим, як каталізатори згадуються хроміт міді, мідноцинковий оксид, мідноалюмінієвий оксид і міднокремнієвий діоксид. В цьому документі не описується застосування гліцерин-вмісних потоків з виробництва біодизеля і дії по попередній обробці таких потоків перед їх застосуванням для гідрування.

EP 0 523 015 описує спосіб каталітичного гідрування гліцерину для одержання 1,2-пропандіолу і 1,2-етандіолу в присутності Cu/Zn каталізатор при температурі принаймні 200°C. В цьому способі, гліцерин використовують як водний розчин, що має вміст гліцерину від 20 до 60 ваг.%, максимальний вміст гліцерину в робочих прикладах становить 40 ваг.%.

WO 2005/095536 описує спосіб перетворення гліцерину у пропіленгліколь при низькому тиску, в якому гліцерин-вмісний потік, що має вміст води не більше ніж 50 ваг.% піддають каталітичному гідруванню при температурі в інтервалі від 150 до 250°C і тиску в інтервалі від 1 до 25 бар.

M. A. Dasari et al., в Appl. Chem. A: General 281, 2005, сторінки 225-231, описують спосіб гідрування гліцерину до пропіленгліколю при низькому тиску при температурі 200°C і тиску водню 200 псі (13,79 бар) в присутності нікелевого, паладієвого, платинового, мідного або хроміт мідного каталізатора. Досліджували різні параметри реакції, такі як, між іншим, вміст води у використовуваному гліцерині. Було знайдено, що хоча перетворення збільшується із зменшенням вмісту води, найвища селективність досягається при цьому способі з низьким тиском при вмісті води 20 ваг.%.

US 5,616,817 описує спосіб одержання 1,2-пропандіолу каталітичним гідруванням гліцерину при підвищеній температурі і підвищеному тиску, в якому гліцерин, що має вміст води не більше ніж 20 ваг.%, реагує в присутності каталізатора, який містить від 40 до 70 ваг.% кобальту, якщо необхідно, марганець і/або молібден і низькому вмісті міді від 10 до 20 ваг.%. Температура знаходиться в інтервалі від приблизно 180 до 270°C і тиск в інтервалі від 100 до 700 бар, переважно від 200 до 325 бар.

Ціллю представленого винаходу є забезпечення способу одержання 1,2-пропандіолу, який дозволяє гідрування гліцерин-вмісних потоків з високою селективністю і/або низькими енерговитратами, як необхідно, наприклад, для відокремлення води. Спосіб повинен бути придатним, зокрема, для застосування стосовно гліцеринових потоків одержаних в промисловому масштабі, таких як ті, що одержуються при трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот для одержання алкілових естерів вищих жирних кислот.

Тому винахід стосується способу одержання 1,2-пропандіолу, в якому

а) забезпечують гліцерин-вмісний потік і

б) гліцерин-вмісний потік піддають гідруванню в присутності мідь-вмісного гетерогенного каталізатора при температурі від 100 до 320°C і тиску від 100 до 325 бар.

Продукт гідрування одержаний на стадії б) можна, якщо необхідно, піддати принаймні одній

стадії обробки (стадія в).

В принципі, всі гліцерин-вмісні потоки, включаючи з способів, що використовуються в промисловості і мають чистоту одержану тут, придатні для використання в способі згідно з винаходом. Ними є зокрема гліцерин-вмісні потоки способів одержання оліє- і/або жирно-вмісних вихідних матеріалів, наприклад, з одержання мила, одержання жирної кислоти і естеру жирної кислоти і т.і. Гліцерин-вмісним потоком одержаним на стадії а) є переважно гліцерин-вмісний потік одержаний при одержанні алкілового естеру вищих жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот, як утворюються зокрема при одержанні "біодизеля". Це втілення способу згідно з винаходом описується більш детально нижче.

Гліцерин-вмісний потік використовуваний на стадії а) переважно має вміст води не більше ніж 30 ваг.%, переважно не більше ніж 20 ваг.%. Вміст води відповідає моногідрату гліцерилу (вміст води 16,3 ваг.%) або менше, який є особливо переважним. В спеціальному втіленні, використовується гліцерин-вмісний потік, який є по суті безводним. В контексті представленого винаходу, зрозуміло що "по суті безводний" означає вміст води не більше ніж 3 ваг.%, особливо переважно не більше ніж 1 ваг.%. Використання гліцерин-вмісних потоків, що мають вміст води в інтервалі до 30 ваг.%, зокрема до 20 ваг.%, дозволяє одержання 1,2-пропандіолу з високими виходами і з високою селективністю при інтервалі температури і тиску, що використовуються для гідрування. Також є можливим гідрування гліцерин-вмісних потоків, які не є по суті безводними і зокрема потоків, які мають вищий вміст води ніж моногідрат гліцерилу, з високими виходами і з високою селективністю але, внаслідок зменшення виходу простір-час, є менш економічним. Тим не менше, вміст води в інтервалі від 3 до 30 ваг.% може бути корисним для реологічних властивостей під час гідрування. Спеціальне втілення способу згідно з винаходом тому стосується застосування гліцерин-вмісних потоків, що мають вміст води в інтервалі від 3 до 30 ваг.%, переважно від 5 до 20 ваг.%, для зменшення в'язкості під час гідрування.

Гліцерин-вмісні потоки можуть мати принаймні один додатковий, переважно гліцерин-змішуваний (і звідси як правило також змішуваний з водою), органічний розчинник замість або на додаток до води. Гліцерин-вмісні потоки, що забезпечують на стадії а), переважно мають загальний вміст розчинника не більше ніж 20 ваг.%, особливо переважно не більше ніж 15 ваг.%, зокрема не більше ніж 10 ваг.% і особливо не більше ніж 5 ваг.%. Якщо використовуються суміші розчинників, які містять воду і принаймні один гліцерин- або водо-змішуваний органічний розчинник, частка органічного розчинника становить переважно не більше ніж 50 ваг.%, особливо переважно не більше ніж 20 ваг.%, виходячи із загальної ваги розчинника. Придатними гліцерин-змішуваними органічними розчинниками є C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканоли, такі як метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол, трет-бутанол, полііоли і їх моно- і діалкілові етери, циклічні етери, такі як діоксан і тетрагідрофуран, і т.і.

Іншими придатними розчинниками є ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол або ксилени. Переважними органічними розчинниками є  $C_1$ - $C_4$ -алканоли, зокрема метанол і/або етанол, і їх суміші з водою. Однак, гліцерин-вмісні потоки використовувані на стадії а) переважно не мають органічних розчинників.

Гліцерин-вмісні потоки одержувані на стадії а) можуть бути піддані принаймні одній стадії обробки. Це включає, наприклад, принаймні одну стадію очищення для видалення небажаних компонентів. Це також включає зменшення вмісту води і/або, якщо присутній, органічних розчинників. В залежності від природи, гліцерин-вмісні потоки також можуть містити неорганічні солі, як небажані компоненти. Вони можуть бути видалені з неочищеного гліцерину за допомогою способів обробки описаних нижче. Особливо придатною для цієї цілі є термічна обробка (наприклад, з використанням упарювача Самбая).

В залежності від природи, гліцерин-вмісні потоки також можуть включати отрути каталізатора, тобто, компоненти, які шкідливо впливають на гідрування шляхом деактивування каталізатора гідрування. Ними є, наприклад, азотвмісні сполуки, такі як аміни, і сірковмісні сполуки, такі як сірчана кислота, сірководень, тіоалканоли, тіоетери, наприклад, диметилсульфід і диметилдисульфід, сульфід окислу вуглецю, амінокислоти, наприклад, амінокислоти, що містять сірку і додаткові аміногрупи, жирні кислоти і їх солі і т.і. Отрутами каталізатора також є галогеносполуки, сліди звичайних екстрагувальних агентів, наприклад, ацетонітрил або N-метилпіролідон, і т.і. і, якщо необхідно, органічні сполуки фосфору і арсену. Отрутою каталізатора часто присутньою в гліцерин-вмісних потоках з перегонки олій і жирів є сірчана кислота, яка використовується як каталізатор при естерифікації або трансестерифікації.

Наприклад, термічна обробка, переважно перегонка, адсорбція, іонообмін, спосіб мембранного розділення, кристалізація або екстракція або комбінація двох або більше з цих методів можуть бути використані для обробки гліцерин-вмісних потоків на стадії а). Способи мембранного розділення із використанням мембран з визначеним розміром пор є особливо придатним для зменшення вмісту води і/або для видалення солі. Кристалізація також розуміється як засіб часткового виморожування гліцерин-вмісних потоків на охолоджених поверхнях. Таким чином, можна видалити домішки, які акумулюються на твердій поверхні.

В першому втіленні, гліцерин-вмісний потік на стадії а) піддають дистиляції для зменшення вмісту води і/або для видалення компонентів, які мають шкідливий вплив на каталітичне гідрування. Це може бути в принципі зроблено за допомогою звичайної перегонки відомої середньому фахівцю в цій галузі. Придатними пристроями для дистиляційної обробки є дистиляційні колони, такі як тарілчасті колони, які можуть бути устатковані тарілками, сітчастими тарілками, сітчастими піддонами, насадками вкладеними рядами, насипними насадками, створками, бічними відводами і т.і., упарювачами, такими як тонкоплівкові упарювачі, плів-

ковими упарювачами, випарювач з примусовою циркуляцією, випарювач Самбая і т.і., і їх комбінації. Видалення сірчаної кислоти відбувається навіть внаслідок простої дистиляції, зокрема, короткої дистиляції. Придатні способи розділення описуються в наступних документах: Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley VCH, 2001; Schlunder E.U., Thurner F.: Destination, Absorption, Extraktion, Springer Verlag, 1995; Mersmann, Alfons: Thermische Verfahrenstechnik, Springer Verlag, 1980; Grassmann P., Widmer F.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik, de Gruyter, 1997; Weib S., Militzer K. E., Gramlich K.: Thermische Verfahrenstechnik, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993. Посилання робляться тут на ці документи.

В наступному втіленні, гліцерин-вмісний потік на стадії а) піддають каталітичній десульфурізації, якщо необхідно в присутності водню, для зменшення вмісту сірковмісних сполук, особливо сірковмісних ароматичних сполук. Придатними десульфурізаційними агентами є металічний компонент, де метали переважно вибирають з металів груп 6, 7, 8, 9, 10, 11 і 12 періодичної системи елементів. Метали зокрема вибирають з Mo, Ni, Cu, Ag, Zn і їх комбінації. Наступними придатними компонентами агентів десульфурізації є присадки. Металевий компонент може бути використаний в окисленій формі, відновленій формі і у формі суміші, що містить окислені і відновлені складові. Активні компоненти агентів десульфурізації (металевий компонент(и) і необов'язкова присадка(и)) можуть бути нанесені на матеріал носій. Придатними носіями є в принципі адсорбенти і носії каталізаторів згадані далі. Переважно, матеріал носій вибирають з активованого вугілля, графіту, сажі,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , SiC, силікатів, цеолітів, глинистої землі (наприклад, бентоніт) і їх комбінації. Нанесення принаймні одного металевого компонента і необов'язково додаткового компонента на матеріал носій можна проводити за способами відомими спеціалісту в цій галузі, наприклад, (спів)-осадження або імпрегнації. Агенти десульфурізації можуть бути присутні у формі геометричного тіла, наприклад, у формі сфер, кілець, циліндрів, кубів, кубоїдів або інших геометричних тіл. Не нанесені на носій агенти десульфурізації можуть бути сформовані використовуючи звичайні способи формування, наприклад, шляхом екструдкування, таблетування і т.і. Форма нанесених на носій агентів десульфурізації визначається формою носія. Агенти десульфурізації можуть бути використані у формі, наприклад, спресованих циліндрів, таблеток, лозенгів, коліс, кілець, зірок або екструдатів, таких як тверді екструдати, полілобальні екструдати (наприклад, трилобальні), полі екструдати і стільникові тіла. Переважний агент десульфурізації, який містить мідь і цинк в атомному співвідношенні від 1:0,3 до 1:10, переважно від 1:0,5 до 1:3, зокрема від 1:0,7 до 1:1,5, переважно використовується для каталітичної десульфурізації. Переважно використовується агент десульфурізації, який містить від 35 до 45 ваг.% оксиду міді, від 35 до 45 ваг.% оксиду цинку і від 10 до 30 ваг.% оксиду алюмінію. В спеціальному

втіленні, агент десульфуризації є компонентом здатним використовуватись як каталізатор гідрування на стадії б). В цьому відношенні, посилення робиться на наступний опис каталізаторів гідрування згаданого вище складу і способів для їх одержання.

В одній з конфігурацій варіанту цього способу, гліцерин-вмісні потоки вводять у контакт в принаймні одній зоні десульфуризації з агентом десульфуризації і потім гідрують в принаймні одній зоні реакції.

Для спеціаліста в цій галузі очевидним є те, що спеціальна конфігурація і розташування зон(и) десульфуризації і зон(и) реакції може бути здійснено будь-яким відомим чином. Можна розташувати зону(и) десульфуризації і зону(и) реакції окремо одна від одної, тобто, розділити їх структурно одна від одної використовуючи конфігурацію апарату або реалізувати їх у вигляді однієї або більше звичайних зон десульфуризації/гідрування.

Мідно-цинковий агент десульфуризації може бути одержаний, наприклад, шляхом звичайного осадження або співосадження і використовуючи як в окисленій так і у відновленій формі.

В особливому втіленні, мідно-цинковий агент десульфуризації містить принаймні мідь, цинк і алюміній, атомне співвідношення мідь:цинк:алюміній знаходиться в інтервалі від 1:0,3:0,05 до 1:10:2, переважно від 1:0,6:0,3 до 1:3:1 і зокрема від 1:0,7:0,5 до 1:1,5:0,9.

Для перетворення у відновлену форму, можна піддати агент десульфуризації відновленню воднем. Це проводять приблизно при 150-350°C, переважно приблизно при 150-250°C, в присутності водню, водень розводять інертним газом, таким як, наприклад, азот, аргон або метан, зокрема азот, так що вміст водню становить 10 об.% або менше, переважно 6 об.% або менше, зокрема від 0,5 до 4 об.%. Одержаний таким чином мідно-цинковий агент десульфуризації ("відновлена форма") може бути використаний в цій формі в десульфуризації.

У втіленні, десульфуризацію гліцерин-вмісного потоку проводять над мідно-цинковим агентом десульфуризації в окисленій формі без додавання водню.

В наступному втіленні, десульфуризацію гліцерин-вмісного потоку проводять над мідно-цинковим агентом десульфуризації в окисленій формі в присутності водню.

В наступному втіленні, десульфуризацію гліцерин-вмісного потоку проводять над мідно-цинковим агентом десульфуризації у відновленій формі без додавання водню.

В наступному втіленні, десульфуризацію гліцерин-вмісного потоку проводять над мідно-цинковим агентом десульфуризації у відновленій формі в присутності водню.

Зазвичай, десульфуризацію проводять при температурі в інтервалі від 40 до 200°C, зокрема при від 50 до 180°C, особливо при від 60 до 160°C, переважно при від 70 до 120°C, при тиску від 1 до 40 бар, зокрема при від 1 до 32 бар, переважно при від 1,5 до 5 бар, особливо при від 2,0 до 4,5 бар. Десульфуризацію можна проводити в присут-

ності інертних газів, таких як, наприклад, азот, аргон або метан. Однак, як правило, десульфуризацію проводять без додавання інертних газів.

Зазвичай - при бажанні - використовуваний тут водень має чистоту  $\geq 99,8$  об.%, зокрема  $\geq 99,9$  об.%, переважно  $\geq 99,95$  об.%. Його очищують, якщо необхідно, аналогічно до водню, який використовується при проведенні активації каталізатора.

Зазвичай, вагове співвідношення гліцерин-вмісного потоку до водню знаходиться в інтервалі від 40000:1 до 1000:1, особливо в інтервалі від 38000:1 до 5000:1, зокрема в інтервалі від 37000:1 до 15000:1, переважно в інтервалі від 36000:1 до 25000:1, особливо в інтервалі від 35000:1 до 30000:1.

Таким чином десульфуризований гліцерин-вмісний потік загалом має вміст сірковмісних домішок, особливо ароматичних сполук сірки не більше ніж 70 часток на мільярд, переважно не більше ніж 50 часток на мільярд і загальний вміст сірки становить загалом  $\leq 200$  часток на мільярд, переважно  $\leq 150$  часток на мільярд, зокрема  $\leq 100$  часток на мільярд.

Агенти десульфуризації описані вище також роблять можливим зменшення або видалення хлору, арсену і/або фосфору або відповідних хлоро-, арсено- і/або фосфор-вмісних сполук з ароматичного вуглеводню або з суміші ароматичних вуглеводнів.

В наступному втіленні, гліцерин-вмісний потік на стадії а) вводять в контакт з принаймні одним адсорбентом для видалення компонентів, які шкідливо впливають на каталітичне гідрування.

Адсорбенти загалом мають питому площу поверхні, визначену згідно з BET, в інтервалі від приблизно 10 до 2000 м<sup>2</sup>/г, переважно в інтервалі від 10 до 1500 м<sup>2</sup>/г, більш переважно в інтервалі від 10 до 400 м<sup>2</sup>/г, особливо в інтервалі від 60 до 250 м<sup>2</sup>/г.

Придатними адсорбентами є, наприклад, активовані оксиди алюмінію. Їх одержують, наприклад, виходячи з гідроксиду алюмінію, який одержують з розчинів солей алюмінію за допомогою звичайних способів осадження. Активовані оксиди алюмінію придатні для способу згідно з винаходом також одержують виходячи з гелів гідроксиду алюмінію. Для одержання таких гелів, наприклад, осаджений гідроксид алюмінію можна активувати шляхом звичайних стадій обробки, таких як фільтрування, промивання і сушіння, і потім, якщо необхідно, розмелювання або агломерації. При бажанні, одержаний оксид алюмінію потім також можна піддати формуванню, такому як екструзія, гранулювання, таблетування і т.і. Придатними адсорбентами є переважно Selexsorb™ від Alcoa.

Крім того, придатними адсорбентами є оксид алюмінію-вмісні тверді речовини. Ними є, наприклад, так звані глини, які також містять оксиди алюмінію як основну складову. Іншими придатними адсорбентами є фосфати алюмінію.

Іншими придатними адсорбентами є силікати, які одержують, наприклад, шляхом дегідратації і активації силікагелів. Додатковим способом одержання оксиду кремнію є полумєний гідроліз тет-

рахлориду кремнію, це робить можливим одержання бажаної властивості поверхні одержаного оксиду кремнію в широкому інтервалі шляхом придатних коливань параметрів реакції, таких як, наприклад, стехіометричний склад вихідної суміші і температура.

Іншими придатними адсорбентами є кізельгури, які також містять оксиди кремнію, як основну складову. Ними є, наприклад, діатомова земля одержувана осадженням кремнію.

Іншими придатними адсорбентами є діоксиди титану і діоксиди цирконію, як описано, наприклад, в Rompp, Chemie-Lexikon, 9<sup>th</sup> edition (paperback), vol. 6, page 4629 et seq. і page 5156 et seq. і літературі згаданий там. Посилання робиться тут на них у всій їх повноті.

Іншими придатними адсорбентами є фосфати, зокрема, конденсовані фосфати, такі як, наприклад, конденсовані або кальциновані фосфати, які мають велику активну площу поверхні. Придатні фосфати описуються, наприклад, в Rompp, Chemie-Lexikon, 9<sup>th</sup> edition (paperback) vol. 4, page 3376 et seq. і літературі згаданий там. Посилання робиться тут на них у всій їх повноті.

Іншими придатними адсорбентами є вуглець-вмісні адсорбенти, переважно, активоване вугілля. Під активованим вугіллем тут загалом розуміють вугілля, що має пористу структуру і велику внутрішню площу поверхні. Для одержання активованого вугілля, нагрівають рослинні, тваринні і/або мінеральні вуглець-вмісні матеріали, наприклад, в присутності дегідратуючих агентів, таких як хлорид цинку або фосфорна кислота, або карбонізують шляхом сухої дистиляції і потім активують діючи окисником. Для цієї цілі, наприклад, карбонізований матеріал можна обробити при підвищених температурах приблизно 700-1000°C паром, діоксидом вуглецю і/або їх сумішами.

Також можливе застосування іонообмінних і/або адсорбуючих смол.

Адсорбенти переважно вибирають з діоксидів кремнію, діоксидів цирконію, діоксидів кремнію, кізельгуру, оксидів алюмінію, оксид алюмінію-вмісних твердих речовин, фосфатів алюмінію, природних і синтетичних силікатів алюмінію, фосфатів, вугілля-вмісних адсорбентів і їх сумішей.

Адсорбенти загалом мають питому площу поверхні, визначену згідно з BET, в інтервалі від приблизно 10 до 2000 м<sup>2</sup>/г, зокрема в інтервалі від 10 до 1500 м<sup>2</sup>/г і особливо в інтервалі від 20 до 600 м<sup>2</sup>/г.

Для адсорбційного видалення небажаних компонентів, зокрема, сполук, які шкідливо впливають на каталітичне гідрування, гліцерин-вмісний потік на стадії а) вводять в контакт в адсорбційній зоні з принаймні одним адсорбентом.

В спеціальному втіленні, використовується адсорбент, який містить принаймні один компонент також здатний використовуватись як каталізатор гідрування на стадії б). Каталізатори гідрування, що описуються більш детально нижче, відносяться сюди у всій своїй повноті. Також придатні для застосування, як адсорбенту, комбінації двох або більше ніж двох адсорбентів. Також можна використовувати тільки компоненти здатні бути каталі-

затором гідрування, тільки адсорбенти не придатні як каталізатори гідрування або їх комбінації.

В переважному втіленні, один і той же компонент використовується як адсорбент і як каталізатор гідрування. Якщо необхідно, тут додатково використовують один або більше додаткових звичайних адсорбентів, як описано вище, що відрізняються від каталізатора гідрування.

В конфігурації способу, гліцерин-вмісні потоки вводять в контакт в принаймні одній зоні адсорбції з адсорбентом і потім гідрують в принаймні одній реакційній зоні.

Спеціалісту в цій галузі зрозуміло, що специфічну конфігурацію і розташування зон(и) адсорбції і реакційних зон(и) можна здійснити будь-яким відомим чином. Переважно розташовують зону(и) адсорбції і реакційну зону(и) просторово окремо одна від одної, тобто, розділяють їх структурно одна від одної використовуючи конфігурацію апарату.

Якщо використовують різні адсорбенти, наприклад, перша адсорбційна зона, яка містить перший адсорбент, може забезпечуватись в першій адсорбційній зоні в першому реакторі і окремо, тобто, структурно окремо від нього, наприклад, в другому реакторі, друга адсорбційна зона, яка включає другий адсорбент. Тут, перший і/або другий адсорбент може включати принаймні один компонент здатний використовуватись як каталізатор гідрування.

В наступному втіленні, звичайний адсорбент використовується разом із адсорбентом здатним до гідрування в одній адсорбційній зоні, наприклад, в багат шаровій формі, у формі змішаних у випадковому порядку шарів або у формі градієнтних шарів. Застосування в змішаній формі дозволяє, якщо необхідно, покращити контроль температури. У випадку градієнтного шару, можуть бути використані лінійний і нелінійний градієнти. Тут може бути корисно забезпечити розподілення в межах шару таким чином щоб гліцерин-вмісний потік гідрувався спочатку вступаючи в контакт із звичайним адсорбентом перед контактуванням з адсорбентом здатним до гідрування.

Переважаю, будуть організовуватись принаймні дві адсорбційні зони таким чином, що гліцерин-вмісний потік гідрогенується вступаючи в контакт із звичайним адсорбентом в першій адсорбційній зоні і вступаючи в контакт, в другій адсорбційній зоні, з адсорбентом, який містить принаймні один компонент здатний використовуватись як каталізатор гідрування.

Гліцерин-вмісні потоки одержувані на стадії а) способом згідно з винаходом переважно походять з виробництва біодизеля. В контексті представленого винаходу, під "біодизелем" розуміється суміш моноалкілових естерів жирної кислоти, яка може бути одержана з біогенних оліє- і/або жир-вмісних вихідних сумішей і може бути використана як паливо в дизельних двигунах.

В принципі, всі доступні біогенні оліє- і/або жир-вмісні вихідні суміші придатні для забезпечення гліцерин-вмісного потоку. Олії і жири є загалом твердими, напівтвердими або рідкими тригліцеридами жирних кислот, зокрема з рослинних і тва-

ринних джерел, які по суті хімічно складаються з гліцеринових естерів вищих жирних кислот. Придатними вищими жирними кислотами є насичені або моно- або поліненасичені жирні кислоти, що мають переважно 8-40, особливо переважно 12-30, атомів вуглецю. Ними є, наприклад, н-нонанова кислота, н-деканова кислота, н-ундеканова кислота, н-тридеканова кислота, міристинова кислота, пентадеканова кислота, пальмітинова кислота, маргарінова кислота, нонадеканова кислота, арахідонова кислота, бехенова кислота, лігноценова кислота, церотова кислота, мелісинова кислота, пальмітолеїнова кислота, олеїнова кислота, лінолева кислота, ліноленова кислота, стеаринова кислота, елаостеаринова кислота, і т.і.

Рослинні жири і олії по суті базуються на жирних кислотах, що мають парну кількість атомів вуглецю, в той час як тваринні жири і олії також можуть включати жирні кислоти, що мають непарну кількість атомів вуглецю, у вільній формі або зв'язані як тригліцеридні естери. Ненасичені жирні кислоти, що зустрічаються в рослинних жирах і оліях, присутні в цис-формі, в той час як тваринні жирні кислоти часто мають транс конфігурацію.

В принципі, використані або невикористані, неочищені або очищені рослинні, тваринні або промислові олії або жири або їх суміші можуть бути використані для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а). Вони можуть включати частину додаткових інгредієнтів, наприклад вільних жирних кислот. Пропорція вільних жирних кислот загалом становить від 0% до 50%, наприклад від 0,1 до 20%, вихідної суміші, що використовується для трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот. Вільні жирні кислоти можуть, при бажанні, бути видалені перед або після трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот. Солі цих жирних кислот (наприклад, солі лужних металів) можуть бути перетворені у вільну кислоту шляхом обробки сильною кислотою, наприклад, HCl. Виділення вільних жирних кислот здійснюють, наприклад, центрифугуванням. Переважно, вільні жирні кислоти присутні у вихідній суміші також перетворюють у алкілові естери. Це здійснюють перед, під час або після трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот.

Використаними жирами і оліями придатними для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а) є жирно- і/або оліє-вмісними компонентами, які, після їх виділення з прийнятних біогенних вихідних матеріалів спочатку використаних для інших цілей, наприклад, для технічних цілей або з ціллю виробництва харчових продуктів, і можуть бути хімічно модифіковані або немодифіковані внаслідок їх застосування або можуть мати додаткові інгредієнти, які зокрема пов'язані з їх застосуванням. Вони можуть, при бажанні, бути принаймні частково видалені трансестерифікацією перед використанням для забезпечення гліцерин-вмісного потоку. Невикористаними жирами і оліями придатними для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а) є жирно- або оліє-вмісні компоненти, які не використовувались для будь-якої іншої цілі після їх виділення з прийнятних рос-

линних або тваринних вихідних матеріалів і які тому мають тільки інгредієнти, які походять з вихідних матеріалів або пов'язані з виділенням з вихідних матеріалів. Інгредієнти інші ніж тригліцериди жирних кислот (і, якщо необхідно, вільних жирних кислот) можуть, при бажанні, також бути принаймні частково видалені з цих вихідних матеріалів трансестерифікацією перед застосуванням для забезпечення гліцерин-вмісного потоку.

Для очищення і/або збагачення, невикористовуваних або використовуваних жири або олії можна піддати видаленню небажаних інгредієнтів, таких як лецитини, карбогідрати, протеїни, масляні фузи, вода, і т.і.

Рослинними оліями і жирами є продукти які переважно походять з рослинних вихідних матеріалів, таких як насіння, корені, листя або інші придатні частини рослин. Тваринні жири або олії переважно походять з тваринних вихідних матеріалів, таких як органи тварин, тканини або інші частини тіла або рідини тіла, такі як молоко. Промислові олії і жири є продуктами, які одержують зокрема з тваринних або рослинних вихідних матеріалів і обробляють для технічних цілей. Використовувані або невикористовувані, неочищені або очищені олії і/або жири, що використовуються згідно з винаходом, вибирають зокрема з групи, що містить соапсток, коричневий жир, жовтий жир, промисловий жир, промисловий лярд, олію для жарення, тваринний жир, їстівний жир, неочищені рослинні олії, неочищені тваринні олії або жири або їх суміші.

Під "соапсток" розуміють побічний продукт, що одержується при виробництві рослинної олії, зокрема, побічний продукт рафінування їстівної олії на основі соєвої, рапсової або соняшникової олії. Соапсток має вміст вільних жирних кислот від приблизно 50% до 80%.

Під "коричневим жиром" розуміють тваринні жирно-вмісні відходи, які мають вміст вільних жирних кислот від 15% до 40%. "Жовтий жир" містить від 5% до 15% вільних жирних кислот.

Під "промисловим жиром" і "промисловим лярдом" розуміють тваринні жири, які виготовляють для промислових цілей і одержують після висушування або вологого топлення, наприклад, з відходів забою скота. Промислові жири класифікують і переробляють у відповідності з їх коефіцієнтом кислотності, вміст вільних жирних кислот є, наприклад, від 1 до 15-20 ваг.% і в деяких випадках навіть вище, в залежності від походження.

"Тваринними жирами" є зокрема жирно-вмісні відходи одержані при утилізації тіл домашньої птиці, овець, свиней, риби і морських тварин, наприклад, сонячний стеарин, твердий залишок, який залишається після витіснення лярдовим смальцем свинячим смальцем.

Гліцерин-вмісний потік на стадії а) переважно забезпечується неочищеними рослинними оліями, як вихідним матеріалом. Можна починати з неочищеної рослинної олії, тобто, з рідких або твердих композицій, які одержують із рослинних вихідних матеріалів, наприклад, віджимом, вони мають піддаватись такій же самій обробці відстоювання на протязі звичайних проміжків часу і центрифугу-

вання або фільтрування, в якому тільки механічні сили, такі як сила гравітації, відцентрова сила або тиск, використовуються для відокремлення олії від твердих складових. Такі неочищені забруднені рослинні олії також можуть бути рослинними оліями одержаними екстракцією, якщо їх властивості не відрізняються, або відрізняють тільки незначним чином, від відповідних рослинних олій одержаних шляхом віджиму. Вміст вільних жирних кислот в неочищених рослинних жирах і олії відрізняється і є, наприклад, від приблизно 0 до 20%, так, наприклад, від 0,1 до 15%.

Перед їх застосуванням для transesterифікації, звичайно, рослинні олії можуть зазнавати однієї або більшої кількості стадій обробки, як описано більш детально нижче. Таким чином, очищені рослинні олії, наприклад, рафіновані або напіврафіновані, згаданих вище рослинних олій також можуть використовуватись як вихідні матеріали.

Рослинна олія або жир, який переважно вибирають з олій з насіння рапсу, пальмової олії, рапсової олії, соєвої олії, соняшникової олії, кукурудзяної олії, бавовникової олії, жиру пальмової серцевини і кокосу і їх суміші, переважно використовуються для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а). Особливо переважно, використовують рапсову олію або суміші, що містять олію з насіння рапсу.

Тваринна олія або жир, який переважно вибирають з молочного жиру, ланоліну, говяжого жиру, свинячого жиру, риб'ячої олії, китового жиру і т.і. і їх суміші, також придатні для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а). Перед їх застосуванням для transesterифікації, ці тваринні жири або олії, також можуть бути піддані одній або більше стадій обробки, як описано більш детально нижче.

Переважно, забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а) включає наступні стадії:

а1) забезпечення біогенної жирної і/або оліє-вмісної вихідної суміші,

а2) transesterифікацію тригліцеридів жирних кислот присутніх у вихідній суміші використовуючи принаймні один  $C_1$ - $C_9$ -моноалканол і, якщо необхідно, естерифікацію вільних жирних кислот присутніх у вихідній суміші з утворенням естерифікаційної суміші,

а3) розділення естерифікаційної суміші з одержанням принаймні однієї фракції збагаченої біодизелем і принаймні однієї фракції збагаченої гліцерином вивільненим при transesterифікації,

а4) якщо необхідно, очищення фракції збагаченої гліцерином.

Стадія а1)

В переважному втіленні, забезпечення біогенної жирної і/або оліє-вмісної вихідної суміші на стадії а1) включає принаймні одну стадію очистки. Для очищення, жирної і/або оліє-вмісну вихідну суміш можна піддати принаймні одному способу очищення, що зазвичай використовується для жиру і олії, такому як ректифікація, фільтрування, обробка відбілюючими землями або обробка кислотами або лугами для відокремлення проблемних забруднень, таких як протеїни, фосфатиди і шлами, і комбінації принаймні двом з цих стадій

очищення.

Стадія а2)

Принаймні, один  $C_1$ - $C_9$ -моноалканол, зокрема принаймні один  $C_1$ - $C_4$ -моноалканол переважно використовується для transesterифікації тригліцеридів жирних кислот. Переважним є застосування метанолу або етанолу.

Transesterифікацію тригліцериду жирної кислоти можна проводити використовуючи кислотний або переважно основний каталіз. Придатними кислотами є, наприклад, мінеральні кислоти, такі як  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  або  $H_3PO_4$ .

Принаймні одну основу переважно використовують як каталізатор. Згадану основу переважно вибирають з гідроксидів лужних металів, таких як  $NaOH$  і  $KOH$ , гідроксидів лужно-земельних металів, таких як  $Ca(OH)_2$ ,  $C_1$ - $C_6$ -алканолатів лужних і лужноземельних металів, таких як  $NaOCH_3$ ,  $KOCH_3$ ,  $Na(OCH_2CH_2)$  і  $Ca(OCH_2CH_2)_2$  і їх суміші.  $NaOH$ ,  $KOH$  або  $NaOCH_3$  є особливо переважними для застосування, дуже особливо переважно  $NaOCH_3$ .

Кількість використовуваної основи зазвичай знаходиться в інтервалі від 0,1 до 10 ваг.%, зокрема від 0,2 до 5 ваг.%, виходячи з кількості використовуваних тригліцеридів жирних кислот.

Основу переважно використовують у формі водного або спиртового, особливо переважно спиртового, розчину. Розчинник вже використовуваний для алкохолізу тригліцеридів переважно використовується як розчинник для основи. Розчин  $NaOCH_3$  в метанолі переважно використовується для transesterифікації.

Transesterифікацію переважно проводять при температурі від приблизно 20 до 150°C, зокрема від 30 до 95°C.

Transesterифікацію проводять в звичайних для цих цілей і відомих для спеціаліста в цій галузі пристроях. В придатному втіленні, transesterифікацію проводять безперервно. Transesterифікацію переважно проводять в принаймні одній колонні, одержану transesterифікаційну суміш одночасно піддають розділенню. Загалом, одержують фазу з вищою температурою кипіння, яка збагачена основним каталізатором, неперетвореним моноалканолом і гліцерином, що утворився при transesterифікації, і одержують фазу з нижчою температурою кипіння збагачену продуктом transesterифікації. Якщо продукт transesterифікації все ще містить тригліцериди, які не зазнали transesterифікації, вони може бути відокремлені і піддані додатковій transesterифікації на першій або додатковій стадії transesterифікації.

Остання transesterифікаційна суміш може бути перенесена в осушник для видалення залишкових кількостей води. Після висушування в осушнику, бажаний кінцевий продукт, біодизель, присутній в очищеній формі і може бути використаний безпосередньо як паливо.

Якщо жирної і/або оліє-вмісна вихідна суміш, що використовується для забезпечення гліцерин-вмісного потоку на стадії а), містить вільні жирні кислоти, вони можуть бути переважно піддані естерифікації для перетворення в естери придатні для біодизеля.



Вільні жирні кислоти переважно трансестерифікують тим же самим  $C_1$ - $C_9$ -моноалканолом, який використовується для трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот. Естерифікацію вільних жирних кислот можна здійснювати до, під час або після трансестерифікації тригліцеридів жирних кислот. В переважному втіленні, естерифікацію вільних жирних кислот здійснюють перед трансестерифікацією тригліцеридів жирних кислот.

Естерифікацію вільних жирних кислот можна здійснити використовуючи основний або переважно кислотний катализ. Придатними кислотами є згадані вище мінеральні кислоти, такі як  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  або  $H_3PO_4$ ,  $p$ -толуолсульфонова кислота і т.і. Естерифікацію переважно проводять при температурі від приблизно 20 до 95°C, зокрема від 40 до 80°C.

Естерифікації проводять в звичайних для цих цілей і відомих для спеціаліста в цій галузі пристроях. Ними є реактори і/або колонки з системою перемішування, які, при бажанні, з'єднані у формі каскадів. Естерифікацію вільних жирних кислот переважно проводять в принаймні одному естерифікаційному пристрої спроектованому як колонка, одержана естерифікаційна суміш одночасно піддається розділенню. В придатному втіленні, естерифікацію проводять в присутності захоплюваного агента для полегшення розділення.

Стадія а3)

Під час або після трансестерифікації і/або естерифікації, естерифікаційну суміш піддають розділенню для одержання принаймні однієї фракції збагаченої  $C_1$ - $C_9$ -моноалканоловими естерами і принаймні одну фракцію збагачену гліцерином вивільненим при трансестерифікації. Розділення переважно проводять за допомогою способів звичайної дистиляції відомих фахівцю в цій галузі. Придатні дистиляційні пристрої згадуються тут вище.

Стадія а4)

Фракцію одержану після розділення естерифікаційної суміші на стадії а3) і збагаченої гліцерином можна, якщо необхідно, піддати принаймні одній стадії обробки. Нею є, наприклад, видалення небажаних компонентів, таких як солі, і компонентів, які шкідливо впливають на каталітичне гідрування або видалення води і, якщо присутній, органічного розчинника. Посилання робляться на згадані вище згадки стосовно цих стадій обробки, у всій їх повноті.

Катализаторами використовуваними в способі згідно з винаходом можуть бути незакріпленими катализаторами або катализаторами на носії. Вони можуть бути використані у формі однорідних катализаторів, імпрегнованих катализаторів, катализаторів з покриттям і осаджених катализаторів.

В принципі, придатними є велика кількість мідь-вмісних катализаторів, які можуть додатково містити принаймні один додатковий елемент основної групи I, II або III, IV, V, або підгрупи I, II, IV, V, VI, VII, або VIII і лантаноїди (IUPAC: групи 1-15 і лантаноїди), зокрема Ca, Mg, Al, La, Ti, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Ni, Co, Zn і їх комбінації.

Спеціальне втілення катализаторів, які є особливо переважними для застосування в способі

згідно з винаходом, включає скелетний або губковий металевий катализатор, такі як ті, що згадуються як "катализатори Ренея". Катализаторами є зокрема мідь Ренея і мідь-вмісні металеві сплави у формі катализатора Ренея. Переважними є катализатори Ренея. В яких вміст металу становить принаймні 95%, зокрема принаймні 99%, міді. Способи, одержання катализаторів Ренея добре відомі фахівцям в цій галузі і описуються, наприклад, в DE-A-43 35 360, DE-A-43 45 265, DE-A-44 46 907 і EP-A-842 699. Мідь Ренея можна одержати за відомим способом шляхом обробки мідь-алюмінієвих сплавів гідроксидами лужних металів. Катализатор Ренея придатний для використання в способі згідно з винаходом одержують, наприклад, шляхом одержання суміші принаймні одного мідь-вмісного катализаторного сплаву і принаймні одного зв'язувального агента, катализаторний сплав містить мідь і, якщо необхідно, принаймні один додатковий каталітично активний метал катализатор і компонент сплаву, що вилугується, якщо необхідно з додаванням зволожуючих агентів і/або добавок, таких як помічників плавлення, змащувальні агенти, пластифікатори і/або утворювачі пор, гомогенізацію цієї суміші і плавлення з одержанням бажаного розплаву, кальцинацію розплаву і активацію одержаного таким чином попередника катализатора, шляхом часткового або повного вилугування компоненту сплаву, що вилугується і, якщо необхідно, кінцеве промивання одержаного катализатора.

Наступне спеціальне втілення катализаторів, які є особливо переважними для використання в способі згідно з винаходом, включає катализатори, які містять мідь у формі оксиду і, якщо необхідно, додатково в елементній формі. Катализатора гідрування використовуваний на стадії б) також переважно містить принаймні 23 ваг.%, особливо переважно принаймні 35 ваг.%, міді в оксидній і/або елементній формі, виходячи із загальної ваги катализатора. Часто використовуваний спосіб одержання таких катализаторів включає імпрегнування матеріалів носіїв розчинами компонентів катализатора, які потім перетворюють у каталітично активний стан шляхом термічної обробки, розкладання або відновлення.

Наступний придатний спосіб одержання катализаторів включає осадження компонента катализатора або співосадження двох або більше компонентів катализатора. Таким чином, сполуку міді, необов'язково принаймні одну додаткову сполуку міді і/або добавку осаджують і піддають наступному висушуванню, кальцинуванню і формуванню з одержанням формованого тіла катализатора. Осадження можна проводити в присутності матеріалу підкладки. Придатними вихідними матеріалами для осадження є солі металів і комплекси металів. Як сполука міді для осадження, в принципі використовуються всі відомі солі Cu (I) і/або Cu (II), які є розчинними в розчинниках, що використовуються як носії, наприклад, нітрати, карбонати, ацетати, оксалати або комплекси амонію. Особлива перевага надається використанню нітрату міді. Каталітично активний компонент катализатора також може включати, не говорячи вже про сполуку міді,

інші елементи, як додаткові компоненти, наприклад, метали, неметали і їх сполуки. Ними переважно є метали груп 4-15 і лантаноїди. Ними переважно є метали, такі як La, Ti, Zr, Cu, Mo, W, Mn, Re, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pb, As, Sb і Bi. Переважно, для осадження використовується водне середовище.

Придатними водними середовищами є речовини або суміші, які є рідкими за умов способу і містять принаймні 10 ваг.%, переважно принаймні 30 ваг.% і зокрема принаймні 50 ваг.%, води. Іншу частину ніж вода переважно вибирають з неорганічних або органічних речовин, які принаймні частково розчинні у воді або принаймні частково змішуються з водою. Наприклад, речовини іншими ніж вода вибирають серед органічних розчинників, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-алканолів, зокрема метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол, втор-бутанол, трет-бутанол, пентаноли і гексаноли, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-циклоалкілові етери, такі як тетрагідрофурані, пірани, діоксани і триоксани, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-діалкілові етери, такі як диметилловий етер, дибутиловий етер і метилбутиловий етер. Водне середовище переважно містить менше ніж 40%, зокрема менше ніж 30% і особливо переважно менше ніж 20%, органічного розчинника. В переважних втіленнях способу представленого винаходу, водне середовище є по суті вільним від органічних розчинників. Осадження можна провадити відомими способами, наприклад, охолодженням насиченого розчину, додаванням осаджувального агента і т.і. Придатними осаджувальними агентами є наприклад кислоти, основи, відновлювальні агенти, і т.і.

Осадження можна проводити додаючи кислоту або основу до водного середовища, що містить сполуку міді і необов'язково додаткові сполуки. Придатними кислотами є мінеральні кислоти, такі як HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Основами переважно вибирають з оксидів металу, гідроксидів металу, зокрема гідроксидів лужних металів, таких як гідроксид натрію і гідроксид калію, карбонати металів, зокрема карбонати лужних і лужно-земельних металів, наприклад, карбонат літію, карбонат натрію, карбонат калію, карбонат магнію і карбонат кальцію, азотні основи, зокрема аміак, первинні, вторинні і третинні аміни.

Прикладами придатних відновлювальних агентів є карбонові кислоти, такі як мурашина кислота, лимонна кислота, молочна кислота, винна кислота і зокрема солі карбонових кислоти, переважно солі лужного металу, лужноземельного металу, амонію і C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкіламонію, фосфору або пірофосфорної кислоти, солі фосфору або пірофосфорної кислоти, зокрема солі лужних металів або лужноземельних металів, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алканоли, такі як метанол, етанол і ізопропанол, цукри, такі як альдози і кетони у формі моносахаридів, дисахаридів і олігосахаридів, зокрема глюкоза, фруктоза і лактоза, альдегіди, такі як формальдегід, борводневі сполуки, такі як гідриди бору, борани, боронати металів і комплекси бору, наприклад, диборан, бор гідрид натрію і аміноборани, зокрема триметиламіноборани, гідазин і алкілгідазини, такі як метилгідазин, гідродитіоніти і дитіоніти, зокрема гідродитіоніти натрію і калію, дитіоніти

натрію, калію і цинку, гідросульфіти і сульфіти, зокрема гідросульфіти натрію і калію, сульфіти натрію, калію і кальцію, гідроксиламін і сечовина, а також їх суміші.

Наприклад, придатними для гідрування є каталізатори, які містять нікель і мідь, на додаток до інших металів, як активні складові на кремнезевому носії. Такі каталізатори описуються, наприклад, в DE-A 26 28 987. Активний матеріал цих каталізаторів містить зокрема від 40 до 80 ваг.% нікелю, від 10 до 50 ваг.% міді і від 2% до 10 ваг.% марганцю.

EP-A-O 434 062 описує каталізатори гідрування, які одержують відновленням попередника, що містить оксиди міді, алюмінію і принаймні один додатковий метал, що вибирають з магнію, цинку, титану, цирконію, олова, нікелю і кобальту.

Також придатні каталізатори гідрування, які описані в DE 102 18 849 і містять від 0,1 до 10 ваг.% хрому, розрахованого як Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, від 0,1 до 10 ваг.% кальцію, розрахованого як CaO<sub>x</sub> і від 5 до 20 ваг.% міді, розрахованої як CuO, відкладають на кремнієвий матеріал носій, і базуються в кожному випадку на загальній вазі кальцинованого каталізатора.

DE-A-40 21 230 описує каталізатори оксид міді/цирконію, із співвідношенням атомів міді до атомів цирконію, вираженому як вагове співвідношення, від 1:9 до 9:1.

DE-A-4 028 295 описує мідно/марганцеві каталізатори гідрування.

EP-A-552463 описує в першому втіленні каталізатори гідрування, окислена форма по суті відповідає складу Cu<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>O<sub>x</sub>, з наступним співвідношенням, що відповідає: a>0; b>0; c>=0; d>0; a>b/2; b>a/4; a>c; a>d; і x є кількістю іонів кисню, яка необхідна для збереження електронейтральності формули. Згідно з наступним втіленням, каталізатор згідно з винаходом включає маленьку порцію оксиду алюмінію. Каталізатор згідно з цим втіленням по суті відповідає складу Cu<sub>a</sub>Al<sub>b</sub>Zr<sub>c</sub>Mn<sub>d</sub>O<sub>x</sub>, з наступним співвідношенням, що відповідає: a>0; b=a/40 до a/4; c>=0; d>0; a>c; a=0,5d до 0,95d і x є кількістю іонів кисню, яка необхідна для збереження електронейтральності формули.

WO 2006/005505 описує литі тіла каталізатора, що є особливо корисним для застосування в способі згідно з винаходом. Ці каталізатори можна одержати за способом, в якому

(i) одержують оксидний матеріал, що містить оксид міді, оксид алюмінію і принаймні один з оксидів лантану, вольфраму, молібдену, титану або цирконію, де перевага надається оксидам лантану і/або вольфраму,

(ii) додавання до оксидного матеріалу порошку металічної міді, ошурків міді, порошку зв'язувального агента або їх суміші або їх суміші з графітом, і

(iii) формування суміші одержаної в (ii) з одержанням кульок каталізатора або екструдату каталізатора, що має діаметр d і/або висоту h<2,5мм, сфери каталізатора мають діаметр d<2,5мм або чарунки каталізатора мають діаметр чарунки g<sub>2</sub><2,5мм.

Серед оксидів лантану, вольфраму, молібде-

ну, титану або цирконію, переважним є оксид лантану. Склад оксидного матеріалу загалом є таким, що частка оксиду міді знаходиться в інтервалі від 40 до 90 ваг.%, частка оксидів лантану, вольфраму, молібдену, титану або цирконію знаходиться в інтервалі від 0 до 50 ваг. % і частка оксиду алюмінію становить до 50 ваг.%, в кожному випадку виходячи із загальної ваги згаданих вище оксидних складових, де ці три оксиди разом складають принаймні 80 ваг.% оксидного матеріалу після кальцинування і зв'язувальний агент не включений як частина оксидного матеріалу в згаданому вище сенсі.

В переважному втіленні, оксидний матеріал включає

(a) оксид міді в пропорції в інтервалі  $50 \leq x \leq 75$  ваг.%, переважно  $55 \leq x \leq 75$  ваг.%,

(b) оксид алюмінію в пропорції в інтервалі  $15 \leq y \leq 35$  ваг.%, переважно  $20 \leq y \leq 30$  ваг.%, і

(c) принаймні один з оксидів лантану, вольфраму, молібдену, титану або цирконію, переважно лантану і/або вольфраму, в пропорції в інтервалі  $2 \leq z \leq 20$  ваг.%, переважно  $3 \leq z \leq 15$  ваг.%,

в кожному випадку виходячи із загальної ваги оксидного матеріалу після кальцинування, де  $80 \leq x + y + z \leq 100$ , зокрема  $95 \leq x + y + z \leq 100$ .

Переважні каталізатори містять наступні метали в оксидній формі, відновленій формі (елементна форма) або їх комбінації. Метали, що є стабільними в більшій ніж одній окисленій формі, можуть бути використані повністю в одному з окислених станів або комбінації різних окислених станів:

Cu  
Cu, Ti  
Cu, Zr  
Cu, Mn  
Cu, Al  
Cu, Ni, Mn

Cu, Al, принаймні один додатковий метал, що вибирають з La, W, Mo, Mn, Zn, Ti, Zr, Sn, Ni, Co

Cu, Zn, Zr  
Cu, Cr, Ca  
Cu, Cr, C

Cu, Al, Mn, необов'язково Zr

Особливо переважні каталізатори включають наступні метали:

Cu  
Cu, Ti  
Cu, Al  
Cu, Al, La  
Cu, Al, Zn  
Cu, Zn, Zr  
Cu, Al, Mn  
Cu, Cr, C

Віртуально всі матеріали носії попереднього рівня техніки, які переважно, використовуються при одержанні каталізаторів на носії, наприклад, SiO<sub>2</sub> (кварц), фарфор, оксид магнію, оксид олова, карбід кремнію, TiO<sub>2</sub> (рутил, анатаз), ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (оксид алюмінію), силікат алюмінію, стеатит (силікат магнію), силікат цирконію, силікат церію або суміші цих матеріалів носіїв, можуть бути використані як інертний матеріал носій для каталізаторів згідно з винаходом. Переважними матеріалами

носіями є оксид алюмінію і оксид кремнію. Кварцові матеріали різного походження і одержання, наприклад, пірогенно одержані оксиди кремнію або оксиди кремнію одержані за допомогою вологого хімічного способу, такі як силікагелі, аерогелі або осажені оксиди кремнію, можуть бути використані як кремнієвмісний матеріал носій для одержання каталізатора(одержання різних вихідних матеріалів SiO<sub>2</sub> cf.: W. Buchner; R. Schliebs; G. Winter; K.H. Buchel: Industrielle Anorganische Chemie; 2<sup>e</sup> видання, сторінки 532-533, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986).

Каталізатори можуть бути присутні у формі геометричних тіл, наприклад, у формі сфер, кілець, циліндрів, кубів, кубоїдів або інших геометричних тіл. Каталізаторам не на носії може бути надана форма із застосуванням звичайних способів, наприклад, екструдуванням, таблетуванням, і т.і. Форма каталізаторів на носії зазвичай визначається формою носія. Альтернативно, носій може бути підданий формуванню перед або після нанесення каталітично активних сполук(и) або їх попередника. Каталізатори можуть бути використані, наприклад, у формі спресованих циліндрів, таблеток, лозенгів, коліс, кілець, зірочок або екструдатів, таких як тверді екструдати, полілобальні екструдати (наприклад трилобальні), пористі екструдати і чарункові тіла.

Часточки каталізатора зазвичай мають середнє значення (найбільше) діаметру від 0,5 до 20мм, переважно від 1 до 10мм. Ними є, наприклад, каталізатори у формі таблеток, наприклад, що мають діаметр від 1 до 7мм, переважно 2-6мм, і висоту від 3 до 5мм, кільця, що мають, наприклад, зовнішній діаметр від 4 до 7мм, переважно 5-7мм, висоту від 4 до 7мм, переважно 2-5мм, і внутрішній діаметр від 2 до 3мм, або стренги різної довжини, що мають діаметр, наприклад, від 1,0 до 5мм. Такі форми можна одержати відомим чином, шляхом таблетування, екструзії розплаву або екструзії. З цієї ціллю, до матеріалу каталізатора можуть додаватись звичайні ад'юванти, наприклад, змашувальні агенти, такі як графіт, поліетиленоксид, целюлоза або жирні кислоти (такі як стеаринова кислота), і/або агенти, що сприяють плавленню і армуючі агенти, такі як скляні, азбестові волокна або волокна карбиду кремнію.

Спеціальне втілення каталізаторів на носії включає покриті каталізатори. Покриті каталізатори також переважно придатні для способу згідно з винаходом. Покриті каталізатори містять каталітичний матеріал на несений у формі покриття на носій. Вони можуть бути присутні у формі сфер, кілець, циліндрів, кубів, кубоїдів або інших геометричних тіл. Недивлячись на тип і склад каталітичного активного матеріалу, часточки покритого каталізатору можуть бути одержані в принципі шляхом контактування носія з рідким зв'язувальним агентом і каталітично активним матеріалом, нанесення шару матеріалу на носій і потім, якщо необхідно, часткове видалення зв'язувального агенту. Для того щоб одержати часточки каталізатору, каталітично активний матеріал завжди наносять в його каталітично активній формі, наприклад, як кальцинований змішаний оксид. Придатні способи одер-

жання покритих каталізаторів описуються, наприклад, в DE-A-29 09 671 і в EP-A-714 700. Згідно із згаданим останнім способом, носій спочатку зволожений рідким зв'язувальним агентом, шар активного матеріалу каталізатора зв'язують з поверхнею зволоженого тіла носія шляхом введення в контакт з сухим, добре подрібненим, активним матеріалом каталізатора, і, якщо необхідно, рідкий зв'язувальний агент потім частково видаляють. В спеціальному втіленні, стадії зволоження носія, введення в контакт з матеріалом каталізатора і видалення рідкого зв'язувального агента повторюють один раз або декілька разів до одержання бажаної товщини шару покритого каталізатора.

Наступне спеціальне втілення каталізаторів на носії включає каталізатори одержані шляхом просочення. З цією ціллю, каталітично активні компоненти каталізатора або їх сполуки попередники можна нанести на матеріал носій. Загалом, для просочення матеріалу носія використовують водні розчини солей компонентів, наприклад, водні розчини їх галогідів, сульфатів, нітратів і т.і.. Також може бути нанесений мідний компонент, наприклад, у формі водного розчину його амінокомплексних солей, наприклад, як  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  або як  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  розчин, якщо необхідно в присутності карбонату натрію, на матеріал носій. Звичайно, також може бути використаний інший мідь-амінний комплекс ніж той що був згаданий як прикладі з досягненням того ж самого успіху при одержанні каталізатору.

Імпрегнування матеріалу носія попередником сполук каталітично активних компонентів можна здійснити в принципі на одній стадії або на декількох стадіях. Імпрегнування можна проводити в звичайних пристроях імпрегнування, наприклад, барабанах імпрегнування. Після висушування і/або кальцинування, одержується каталізатор. Висушування імпрегнованих формованих каталізаторів можна проводити в безперервно або порціями, наприклад, в стрічкових або лоткових печах. Висушування можна проводити при атмосферному тиску або пониженому тиску. Крім того, висушування можна проводити в газовому потоці, наприклад, в потоці повітря або потоці азоту. В залежності від використаного тиску, висушування загалом проводять при температурах від 50 до 200°C, переважно від 80 до 150°C. Кальцинацію каталізатора, перед висушуванням, якщо необхідно, проводять загалом при температурах від 200 до 800°C, переважно від 500 до 700°C. Кальцинацію, аналогічну висушуванню, можна проводити безперервно або порціями, наприклад, в стрічкових або лоткових печах. Кальцинацію можна проводити при атмосферному тиску або пониженому тиску і/або в потоці газу, наприклад, в потоці повітря або потоці водню. Попередня обробка воднем або газами, що містять водень, загалом за умов, що відповідають умовам гідрування, слугує для попереднього відновлення/активації каталізатора гідрування. Однак, каталізатор також можна відновити *in situ* за умов призначених для випадку гідрування, переважно при тиску (наприклад, при тиску водню приблизно від 100 до 325 бар).

При гідруванні, гліцерин і одержаний 1,2-

пропандіол переважно присутні в рідкій фазі.

Каталізатори можуть бути організовані, наприклад, у вигляді фіксованого шару або можуть бути суспензією. Гідрування можна проводити, наприклад, за допомогою методики із поточним рухом рідини або рідкофазної методики. Для рідкофазного гідрування, каталізатори переважно використовують в добре подрібненій формі, наприклад, як порошок, в суспензії. При гідруванні в поточним рухом рідини, каталізатори використовуються як формовані вироби, як описано вище, наприклад, у формі пресованих циліндрів, таблеток, лозенгів, коліс, кілець, зірочок або екструдатів, таких як тверді екструдати, полілобальні екструдати, пористі екструдати і чарункові тіла. Переважно циркулює надлишок водню, можливо випускання малої частини як відхідного газу для видалення інертних матеріалів. Можливо застосування одного реактору або декількох реакторів, які можуть бути з'єднані в ряди або паралельно один з одним.

Температура гідрування на стадії б) переважно становить від 150 до 300°C, зокрема від 175 до 250°C.

Тиск реакції на стадії б) є переважно від 140 бар до 250 бар.

Молярне співвідношення водню до гліцерину є переважно від 2:1 до 500:1, переважно від 3:1 до 100:1.

Продуктивність каталізатора в безперервній методиці є переважно від 0,1 до 1, більш переважно від 0,2 до 0,6, і зокрема від 0,3 до 0,6, кг гліцерину гідрується на кг (каталізатору) за годину.

Перетворення, виходячи з гліцерину, переважно становить принаймні 90%, зокрема принаймні 95%. Селективність, виходячи з 1,2-пропандіолу є переважно принаймні 85%, особливо переважно принаймні 90%, в способі згідно з винаходом. Часто, досягаються навіть вищі селективності до 95% або більше.

Гідрування доцільно проводити безперервно. Продукт гідрування, по суті, містить 1,2-пропандіол. Також складовими є, між тим, метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, 1,3-пропандіол, гліцерин, етиленгліколь і вода. Продукт гідрування може бути в подальшому оброблений використовуючи звичайні методи відомі фахівцю в цій галузі. Наприклад, термічну обробку, переважно перегонку, адсорбцію, іонообмін, мембранне розділення, кристалізацію або екстракцію або може бути використана комбінація двох або більше з цих методів. Переважною обробкою є перегонка. Це можна в принципі проводити використовуючи звичайні способи перегонки відомі середньому фахівцю в цій галузі. Придатними пристроями для дистиляційної обробки є дистиляційні колони, такі як тарілчасті колони, які можуть бути споряджені тарілками, сітчастими пластинами, сітчастими тарілками, насадками укладеними рядами, насипними насадками, засувками, бічними відгалуженнями і т.і., випаровувачі, такі тонкопліскові випаровувачі, пліскові випаровувачі, випаровувачі з примусовою циркуляцією, випаровувачі Самбая і т.і., і їх комбінації. Гліцерин ще присутній в продукті гідрування можна повернути на стадію гідрування, якщо необхідно після розділення пере-

гонкою.

Винахід розкривається більш детально з посиланням на наступні не обмежуючі приклади.

Приклади

Як гліцерин в експериментах по дослідженню

каталізаторів використовували фармацевтичний гліцерин і чистий гліцерин від Biodiesel Schwarzheide GmbH. В Таблиці 1 показані аналітичні дані використаного гліцерину.

Таблиця 1

Якість гліцерину	Вода [%]	pH [pH]	хлорид [м.ч.]	Вміст гліцерину [%]
Чистий	0,1	7	2	97-98
Фармацевтичний	0,141	7	1,4	99,8

Аналіз використовуваного гліцерину і вихід реакції проводили за допомогою газової хроматографії (дані в ГХ% за площиною).

Пристрій: HP 5890-2 з саплером

Межа: 2

Колонка: 30м DBWax; товщина плівки: 0,25мкм

Об'єм зразку: 1мкл

Газ носій: Гелій

Швидкість потоку: 100мл/хв

Температура ін'єкції: 240<0>C

ктора:

Детектор: FID (полуменевий іонізаційний детектор)

Температура детектора: 250°C

Програмна температура: 5хв при 40°C, 10°C/хв до 240°C, 15хв при 240°C.

Загальний час прогону 45хв.

Досліджували мідь-вмісні каталізатори різного складу (див. таблицю 2).

Таблиця 2

Перелік досліджених каталізаторів

Каталізатор	Склад
A	67% CuO; 5% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (до 100%) + 15% Cu
B	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C*	40% CuO; 40% ZnO; 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D	61% CuO; 39% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E	70% CuO; 24,5% ZnO; 5,5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	55% CuO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G	16% CuO / 64% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 20% ZnO
H	100% Cu (Ренея-Cu**)
I	40% Cu/TiO <sub>2</sub>
J	70% CuO / 20% ZnO / 10% ZrO <sub>2</sub>
K	60% CuO / 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 10% MnO <sub>2</sub>
L	66-77% CuO / 21-32% Cu-Хроміт / 2% Графіт

<\*> як для B, але вища температура кальцинування (від 400 до 500°C)

<\*> від Aidrich

Каталізатори активували 10г при температурі 200°C і тиску водню 50 бар перед реакцією.

Загальний спосіб для проведення тестування каталізатора партією.

Використовували фармацевтичний гліцерин, що має вміст води 20%. Каталізатор спочатку завантажували в 0,3л міні автоклав і автоклав закривали і тестували для потоків з 200 бар N<sub>2</sub> при кімнатній температурі. Використовували екструдати каталізатора у формі формованих часточок, і екструдати розтирали перед одержанням суспензій каталізатора.

Після цього, автоклав вакуумували і проводили активацію каталізатора. З цієї ціллю, нагрітали 50 бар H<sub>2</sub> при кімнатній температурі, потім нагрітали до внутрішньої температури 200°C і температуру підтримували протягом приблизно 10г без

перемішування. Після охолодження до 30°C і наступного наповнення N<sub>2</sub> автоклав відкривали і зливали реакційний розчин.

Для реакції гліцерину, при кімнатній температурі нагнітали 50 бар H<sub>2</sub> і реакційну суміш нагрітали до 215°C при перемішуванні (швидкість від 700 до 1000об/хв). Тиск в автоклаві піднімали H<sub>2</sub> до бажаного кінцевого тиску 200 бар. Використаний в реакції водень поповнювали. Час протікання експерименту складав 10 годин, після закінчення відведеного часу на експеримент, автоклав охолоджували до кімнатної температури і тиск стравлювали. Проводили аналіз зразків і продуктів за допомогою газової хроматографії шляхом інтеграції площин піків (% площини). Результати показані в таблиці 3.

Таблиця 3

Порівняння каталізатора у методиках з фіксованим шаром і суспензією

Пр. №	Каталізатор	Форма каталізатора	Кількість каталізатора [г]	Перетворення [%]	Селективність [%]	Вихід [%]
1	A	Суспензія	20,0	97,6	95,3	93,0
2	B	Екструдати 5x3	10,0	91,5	91,2	83,5
3	C	Екструдати 5x3	18,3	100,0	87,8	87,8
4	D	Суспензія	20,0	97,2	93,6	91,0
5	E	Екструдати 5x5	10,0	99,1	88,8	88,0
6	F	Суспензія	20,0	96,8	94,4	91,3
7	G	Суспензія	10,0	92,3	92,5	85,4
8	H	Суспензія	10,0	99,6	96,1	95,8
9	J	Таблетки	18,0	92,7	96,6	89,6
10	K	Таблетки	18,0	79,6	94,5	75,2
11	L	Таблетки	18,0	74,5	96,8	72,1

Загальна методика безперервного гідрування використовуючи каталізатори з фіксованим шаром

Використовували фармацевтичний гліцерин, що має вміст води 10%. Експерименти проводили в безперервно працюючому лабораторному пристрої при від 200 до 240 бар. Експериментальні серії 9-11 проводили для симулювання основного реактору з циркуляцією рідини в рідиннофазній методиці. В кожному випадку використовували 70мл каталізаторів.

Структура пристрою і опис процесу приводиться нижче:

Пристрій складається з 75мл трубчастого реактору R1 (внутрішній  $\varnothing=12\text{мм}$ ,  $L=800\text{мм}$ ), що має три нагрівальні зони, що нагріваються рідиною, які приймають участь в рідиннофазному способі. Якщо необхідно, можна приєднати пристрій циркуляції рідини, який здійснюється контролером потоку (Danfoss) через насос ВЕРХ. Всі частини пристрою виготовлені з металу і спроектовані для робочого тиску до 250 бар.

Постійно подають розчин гліцерину (водний, 90%), регулюючи баланс, в реактор R1 і він взаємодіє за визначених умов (тиск, температура,

об'ємний розхід каталізатора) з воднем з одержанням бажаного продукту. Водень подають з 50л сталених балонів які знаходяться під необхідним тиском, що забезпечений пневматичним компресором. Бажаний тиск реакції забезпечується контролем тиску (P2) в потоку відхідного газу і необхідну кількість водню подають в реактор R1 з контролем потоку за допомогою масового розходомиру (Hi-Тес). Рідкий продукт реактора вивантажують з контролюванням рівня (контейнер В2) за допомогою ВЕРХ насоса і збирали в контейнер для продукту (В5). Газовий продукт реактора пропускали через буферну посудину (В4) і розгерметизували за допомогою тиско-контролюючого (P2) клапану Рекко.

В експерименті серії 15, реакції проводили в модифікованому пристрої (мережа з 10 реакторів з циркуляцією рідини в методиці з поточковим рухом рідини, даунстрім реактор без циркуляції рідини в методиці з рідкою фазою). У всіх експериментах, каталізатор був стабільним, не відмічалась втрата каталізатора внаслідок так званого "вилуговування".

Таблиця 4

Результати безперервних експериментів (найкращі дані з кожної з 15 експериментальних серій)

Пр. №	Каталізатор	Час протікання [г]	Темп. [°C]	Тиск [бар]	Подача [г/г]	Продуктивність каталізатора, [кг/л.г]	LR г/г	РН продукту	Перетворення гліцерину	Вихід	Селективність
12	I	230	217	200	31,1	0,4	155	5,5	81	81	99
13	I	153	220	240	31,1	0,4	0	6	96	94	98
14	A	287	200	200	23,3	0,3	300	6	88	82	92
15	B	253	170-190	200	44,4	0,4	1800	6-7	100	98,5	98,5

LR = рециркулювання рідини (циркулювання) з реактора з виходу на вхід реактора

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Підписне

Тираж 26 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

