



**Politechnika
Śląska**

Rozprawa doktorska

„Preparatyka innowacyjnych heterogenicznych katalizatorów stosowanych do procesów hydrogenolizy”

mgr inż. Marek Główka

Dyscyplina : Inżynieria Chemiczna

PROMOTOR

dr hab. inż. Tomasz Krawczyk, prof. Pol. Śl.

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Wydział Chemiczny

GLIWICE 2024

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Produkcja 1,2-propanodiolu stanowi znaczące wyzwanie dla przemysłu chemicznego ze względu na rosnące zapotrzebowanie na ten wszechstronny produkt oraz rządowe proekologiczne działania regulacyjne dotyczące między innymi ilości produkowanego CO₂ oraz zakazu stosowania niektórych związków chemicznych w katalizatorach takich jak np. związki chromu(VI). Tradycyjna metoda wytwarzania 1,2-propanodiolu poprzez hydrolizę pochodzącego z ropy naftowej 1,2-epoksypropanu (tlenku propylenu) jest energochłonna, a bardziej zrównoważone ścieżki oparte o surowce odnawialne mogą stanowić dla niej alternatywę. Jedną z najbardziej perspektywicznych ścieżek jest proces hydrogenolizy glicerolu, który ma ogromny potencjał, aby zastąpić tradycyjny 1,2-propanodiol pochodzący z ropy naftowej, przynosząc znaczne korzyści środowiskowe i ekonomiczne. Obecnie stosowane technologie hydrogenolizy glicerolu opracowane przez BASF/Air Liquide oraz ADM (Archer Daniels Midland Company) posiadają jednak szereg wad, do których można zaliczyć między innymi niewystarczającą selektywność katalizatora, która wpływa na wysokie koszty oczyszczania produktu.

W niniejszej pracy doktorskiej opracowano nowy typ domieszkowanych katalizatorów na bazie pseudobohemitu przydatnych w procesie hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu. Preparatyka katalizatora polegała na wprowadzeniu fazy aktywnej i innych komponentów katalizatora bezpośrednio podczas formowania nośnika. Następnie wytworzony pre-katalizator był wyłaczany, suszony oraz kalcynowany. Taki sposób preparatyki wpływa na wysoką aktywność i selektywność katalizatora stosowanego w procesie hydrogenolizy glicerolu. W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono dobór ilościowy i jakościowy składników katalizatora takich jak nośnik, czynniki żelujące, promotory i czynniki organiczne oraz ich wpływ na selektywność i aktywność katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu. Kompleksowa seria analiz fizykochemicznych oraz testów przeprowadzonych na wysokociśnieniowej przepływowej instalacji do procesu hydrogenolizy pozwoliła uzyskać katalizator osiągający selektywność na poziomie 95,9% oraz konwersję glicerolu wynoszącą 86,5% w ciągłym procesie trwającym 1000 godzin, co świadczy o wysokiej stabilności pracy katalizatora.

W ramach pracy doktorskiej dokonano przeskalowania zarówno procesu preparatyki katalizatora do skali wielkolaboratoryjnej, jak i procesu hydrogenolizy glicerolu do skali ćwierćtechnicznej. Wyniki stanowią podstawę dla opracowanego projektu bazowego technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu oferowanej przez Sieć Badawczą Łukasiewicz–Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”.

Słowa kluczowe: glicerol, 1,2-propanodiol, hydrogenoliza, katalizator miedziowy, pseudobohmit

Abstract of the doctoral dissertation

The production of 1,2-propanediol presents a significant challenge for the chemical industry due to the increasing demand for this versatile product and government-driven environmental regulations, which address, among other things, the reduction of CO₂ emissions and the prohibition of certain chemicals, such as hexavalent chromium compounds, in catalysts. The traditional method of producing 1,2-propanediol through the hydrolysis of petroleum-derived 1,2-epoxypropane (propylene oxide) is energy-intensive, and more sustainable pathways based on renewable feedstocks could provide viable alternatives. One of the most promising routes is the glycerol hydrogenolysis process, which holds immense potential to replace petroleum-based 1,2-propanediol, yielding significant environmental and economic benefits. However, current glycerol hydrogenolysis technologies, developed by BASF/Air Liquide and ADM (Archer Daniels Midland Company), suffer from several drawbacks, including insufficient catalyst selectivity, which leads to high product purification costs.

This doctoral dissertation focuses on the development of a new type of doped pseudoboehmite-based catalysts for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. The catalyst preparation involved the direct introduction of the active phase and other catalyst components during the carrier formation stage. The resulting pre-catalyst was then extruded, dried, and calcined. This preparation method significantly enhances the catalyst's activity and selectivity in the glycerol hydrogenolysis process. The dissertation explores the quantitative and qualitative selection of catalyst components, including the carrier, gelation agents, promoters, and organic additives, and their effects on catalyst selectivity and activity in glycerol hydrogenolysis. A comprehensive series of physicochemical analyses and tests performed on a high-pressure flow reactor for hydrogenolysis demonstrated that the catalyst achieved a selectivity of 95.9% and a glycerol conversion of 86.5% in a continuous process lasting 1000 hours, indicating high catalyst stability.

Furthermore, the dissertation reports the successful scaling of both the catalyst preparation process to a large laboratory scale and the glycerol hydrogenolysis process to a quarter-technical scale. The results form the foundation for the base project developed by the Łukasiewicz Research Network – Institute of Heavy Organic Synthesis "Blachownia" aimed at producing 1,2-propanediol from glycerol.

Keywords: glycerol, 1,2-propanediol, hydrogenolysis, copper catalyst, pseudoboehmite

Spis treści

1. Wykaz skrótów i symboli.....	7
2. Cel pracy	8
3. Część literaturowa	10
3.1. Katalizatory heterogeniczne i metody ich preparatyki	10
3.2. Właściwości i zastosowanie 1,2-propanodiolu.....	15
3.3. Metody syntezy 1,2-propanodiolu	17
3.3.1. Technologia otrzymywania 1,2-propanodiolu z tlenku propylenu.....	18
3.3.2. Technologia otrzymywania 1,2-propanodiolu na drodze hydrogenolizy glicerolu	23
3.3.3. Otrzymanie 1,2-propanodiolu z pochodnych celulozy	41
3.3.3.1 Otrzymanie 1,2-propanodiolu z celulozy	42
3.3.3.2 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z sorbitolu.....	44
3.3.3.3 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z glukozy	47
3.3.3.4 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z ksylitolu	49
3.3.3.5 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z pochodnych celulozy - przegląd patentowy .	51
3.3.4. Metody biotechnologiczne otrzymywania 1,2-propanodiolu.....	54
4. Omówienie wyników	57
4.1. Preparatyka katalizatorów do hydrogenolizy	58
4.2. Powtarzalność metodyki.....	60
4.3. Wpływ rodzaju pseudoboehmitu na aktywność i selektywność katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu	63
4.4. Wpływ czynnika żelującego na aktywność i selektywność katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu	68
4.5. Wpływ promotorów katalizatorów 10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ na reakcje hydrogenolizy glicerolu	72
4.6. Wpływ prekursorów miedzi na aktywność i selektywność katalizatorów 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ w reakcji hydrogenolizy glicerolu	76
4.7. Wpływ czynnika organicznego na aktywność i selektywność katalizatora w reakcji hydrogenolizy glicerolu	82
4.8. Wpływ ilości miedzi w katalizatorze Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 na reakcje hydrogenolizy glicerolu	88
4.9. Wpływ ilości cynku w katalizatorze 15%Cu, Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 na reakcje hydrogenolizy glicerolu	91
4.10. Wpływ ilości PEG-4 na aktywność i selektywność katalizatora w reakcji hydrogenolizy glicerolu	95
4.11. Stabilność katalizatora w teście trwającym 1000 godzin	99
4.12. Hydrogenoliza D-sorbitolu	101

4.13.	Skalowanie preparatyki katalizatora.....	104
5.	Część wdrożeniowa.....	112
6.	Podsumowanie	118
7.	Część doświadczalna.....	120
7.1.	Materiały.....	120
7.2.	Preparatyka katalizatorów domieszkowanych	120
7.3.	Badania właściwości fizykochemicznych katalizatorów miedziowych.....	121
7.3.1.	Metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu	121
7.3.2.	Termoprogramowalna redukcja wodorem (TPR-H ₂).....	121
7.3.3.	Chemisorpcja pulsacyjna podtlenkiem azotu	121
7.3.4.	Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).....	122
7.3.5.	Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	122
7.3.6.	Analiza SEM-EDS.....	122
7.3.7.	Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES	122
7.3.8.	Badania wytrzymałościowe	123
7.4.	Badania katalizatorów w procesie hydrogenolizy glicerolu.....	123
7.4.1.	Badania hydrogenolizy glicerolu w skali laboratoryjnej.....	123
7.4.2.	Metody analizy chromatograficznej produktów hydrogenolizy D-sorbitolu	129
7.4.3.	Badania hydrogenolizy glicerolu w skali wielkolaboratoryjnej.....	129
7.4.4.	Badania hydrogenolizy glicerolu w skali ćwierćtechnicznej	130
7.4.5.	Badania hydrogenolizy D-sorbitolu w skali laboratoryjnej.....	131
7.4.6.	Zestawienie składu badanych katalizatorów	132
8.	Bibliografia.....	134
9.	Dorobek naukowy	154
9.1.	Liczbowe podsumowanie dorobku.....	154
9.2.	Wykaz publikacji naukowych	154
9.2.1.	Publikację naukowe i patenty związane z pracą doktorską.....	154
9.2.2.	Pozostałe publikacje i patenty	155
9.3.	Staż naukowe	155
9.4.	Wystąpienia na konferencjach naukowych	155
9.5.	Inne osiągnięcia	157
9.6.	Szkolenia	158

1. Wykaz skrótów i symboli

ADM - Archer Daniels Midland Company

APR - reforming w fazie wodnej

CNT - nanorurki węglowe

CTH - katalityczny transfer hydrogenolizy

DPG - glikol dipropylenowy

EG - 1,2-etanodiol

FDA - Agencja Żywności i leków

FRP - skrót od ang. Fibre Reinforced Polymers

HTF - nanociecze przenoszące ciepło

LDH - warstwowe podwójne wodorotlenki

LHSV - godzinowa prędkość objętościowa

MPG - 1,2-propanodiol

PO - tlenek propylenu

TPG - glikol tripropylenowy

UCO - zużyty olej posmażalniczy

USD - dolar amerykański

USP - skrót od ang. United States Pharmacopeia

2. Cel pracy

Celem pracy było opracowanie nowego typu katalizatora do procesu hydrogenolizy glicerolu umożliwiającego konwersję glicerolu minimum 75% oraz selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu wynoszącą minimum 90%.

Elementem nowości naukowej w pracy jest procedura preparatyki katalizatora miedziowo-cynkowego na nośniku γ -tlenku glinu za pomocą metody domieszkowania składników fazy aktywnej do aktywowanego kwasowo nośnika. Wytworzony pre-katalizator jest kształtowany za pomocą procesu wytłaczania. Metoda została opracowana uwzględniając praktykę przemysłową oraz zasady zielonej chemii w celu skomercjalizowania katalizatora do procesu hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu. Technologia na bazie nowego typu katalizatora jest obecnie oferowana przez Sieć Badawczą Łukasiewicz Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia".

W ramach przeprowadzonych badań zastosowano metodę bezpośredniego domieszkowania fazy aktywnej do komercyjnych oksowodorotlenków glinu o nazwie Pural firmy Sasol GmbH. Metoda bezpośredniego domieszkowania zapewnia bardzo dobre rozproszenie fazy aktywnej w strukturze nośnika oraz ilościowe wprowadzenie składników katalizatora. Wybrane katalizatory zostały scharakteryzowane pod względem składu fazowego i chemicznego, wielkości i rozkładu porów, powierzchni właściwej BET oraz metodami termopogramowymi. Ponadto powierzchnia katalizatora została zobrazowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej. Analiza fizykochemiczna miała na celu określenie korelacji pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi, rodzajem użytych składników katalizatora, a właściwościami katalitycznymi w procesie hydrogenolizy glicerolu.

Z technologicznego punktu widzenia istotna jest stabilność opracowanego katalizatora. W związku z tym przeprowadzono test 1000 godzin pracy katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu.

Przeprowadzono również badania dotyczące wykorzystania opracowanego katalizatora w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu w kierunku 1,2-propanodiolu w celu sprawdzenia możliwości zastosowania w procesie surowca mieszanego (glicerol + D-sorbitol).

Ważnym zadaniem było również przeskalowanie technologii preparatyki katalizatora i procesu hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu. Przeprowadzono 500 godzinne testy hydrogenolizy glicerolu na przepływowej instalacji ćwierćtechnicznej. Na tej podstawie oceniono właściwości fizykochemiczne i katalityczne opracowanych katalizatorów oraz

wytworzony produkt w celu weryfikacji wymagań stawianych czystości 1,2-propanodiolu według normy Farmakopei.

3. Część literaturowa

3.1. Katalizatory heterogeniczne i metody ich preparatyki

Globalne przychody przemysłu chemicznego w 2019 roku wyniosły około 4 biliony dolarów amerykańskich, z czego szacunkowo 85% obejmowało procesy katalityczne¹. Najnowsze regulacje środowiskowe oraz szybko zmieniająca się sytuacja na rynku surowców i energii stanowią znaczne wyzwania dla sektora chemicznego. W tym kontekście istotne mogą okazać się nowe rozwiązania katalityczne, które mają potencjał usprawnienia procesów chemicznych, w tym ich szybkości oraz selektywności.

Katalizatory są zasadniczo klasyfikowane jako homogeniczne lub heterogeniczne, w zależności od tego, czy występują w tej samej czy w innej fazie niż reagenty. Katalizator homogeniczny jest w większości przypadków rozpuszczalną substancją chemiczną, która przyspiesza reakcję reagentów w tej samej, zazwyczaj ciekłej fazie. Przykładem stosowanych katalizatorów homogenicznych są kompleksy metali. Katalizatory heterogeniczne są w większości przypadków ciałami stałymi lub mieszaninami różnych składników stałych, które nie znajdują się w tej samej fazie co substraty². Przykładem katalizatorów heterogenicznych są katalizatory do procesów uwodornienia tłuszczu takie jak Ni/SiO₂.

Katalizatory heterogeniczne są powszechnie stosowane w przemyśle chemicznym z uwagi na ich wysoką wytrzymałość i praktyczność operacyjną w porównaniu do katalizatorów homogenicznych. Katalizatory heterogeniczne przyspieszają reakcje chemiczne bez samodzielnego ulegania zmianom. Niemniej jednak ta definicja jest zbyt ograniczona, biorąc pod uwagę, że właściwości katalizatorów mogą ulegać znaczącym zmianom w trakcie użytkowania, a ich żywotność może się wahać od minut do kilku lat³.

Obecnie jednak kataliza heterogeniczna, preferowana przez przemysł zwłaszcza w starszych technologiach, wiąże się z nadmierną konsumpcją energii oraz niską selektywnością, co wpływa niekorzystnie na środowisko i aspekty ekonomiczne.

Przez wiele lat rozwój i przygotowanie katalizatorów heterogenicznych, zwłaszcza pod względem przemysłowym, prowadzono metodą iteracyjną, opartą na próbach i błędach. Jednym z przykładów takiej strategii w XX wieku był proces syntezy amoniaku opracowany przez Fritza Habera i Carla Boscha, którego rozwój wymagał tysięcy eksperymentów. Jego mechanizm oraz wpływ centr aktywnych został wyjaśniony po kolejnych dekadach, dzięki rozwojowi chemii analitycznej, chemii ciał stałych oraz metod spektroskopowych⁴.

Kataliza heterogeniczna wiąże się z niezwykle złożonym zbiorem zjawisk, a dla opracowania strategii projektowania katalizatorów konieczne jest zidentyfikowanie kluczowych parametrów, które są odpowiedzialne za aktywność katalizatora i jego selektywność. Wśród nich można wyróżnić efekty wewnętrzne oraz efekty zewnętrzne. Efekty wewnętrzne są właściwościami związanymi z materiałem, które są niezależne od otoczenia. Właściwości wewnętrzne można regulować, na przykład poprzez skład chemiczny lub strukturę materiału. Natomiast efekty zewnętrzne są określane przez relację katalizatora z jego otoczeniem. Są to właściwości wpływające na strukturę katalizatora, wymagające zastosowania innego materiału, na przykład rozpuszczalnika lub zmiana struktury geometrycznej⁵.

Właściwości katalizatorów oraz składniki katalizatora są ściśle związane z charakterystyką konkretnej reakcji, zachodzących przemian fazowych oraz konfiguracją wykorzystanych reaktorów. Pod względem składu można podzielić katalizatory na dwie kategorie: katalizatory nie posiadające nośnika oraz katalizatory posiadające nośnik⁶. Dla procesu przemysłowego uwodornienia częściej wykorzystuje się katalizatory na nośniku, składające się z nośnika, fazy aktywnej, zwykle metalicznej, promotorów oraz substancji wspomagających (np. ułatwiających formowanie kształtu)⁷.

Katalizatory heterogeniczne, występujące w postaci ciał stałych, mogą przybierać różne formy, jak na przykład proszki czy granulki, w tym wytłoczki, tabletki oraz sfery. Wybór odpowiedniej formy katalizatora ma kluczowe znaczenie dla jego właściwości. Geometria oraz powierzchnia właściwa są istotne dla zapewnienia maksymalnego kontaktu z reagentami. Powierzchnia wewnętrznych ścian porów może być nawet kilkaset razy większa od powierzchni zewnętrznej ziaren, co oznacza, że reakcja zachodzi głównie w obrębie mikrostruktury katalizatora. Wysoka powierzchnia właściwa jest związana z porowatością materiału, dlatego kluczową rolę w tym kontekście odgrywa wybór nośnika katalizatora. Ponadto nośnik wpływa na dyspersję fazy aktywnej i stabilizację jej na powierzchni oraz na transfer ciepła. Nośniki katalizatorów można sklasyfikować pod względem powierzchni właściwej. Nośnik o niskiej powierzchni właściwej ma niewielki wpływ na aktywność katalizatora, ale charakteryzuje się wysoką odpornością termiczną i jest używany w wysokich temperaturach do reakcji silnie egzotermicznych. Nośniki o dużej powierzchni właściwej mogą posiadać centra kwasowe typu Bronsteda i/lub Lewisa lub centra zasadowe, które pośrednio wpływają na aktywność katalizatora. Takie nośniki posiadają gorsze właściwości mechaniczne niż nośniki o mniejszej powierzchni właściwej. Do podstawowych nośników katalizatorów stosowanych w skali przemysłowej można zaliczyć krzemionkę, tlenek glinu i węgiel aktywny⁸.

Składniki aktywne katalizatorów są odpowiedzialne za podstawową reakcję chemiczną. Ich wybór jest pierwszym etapem w opracowaniu katalizatora. Podział składników aktywnych zebrano w Tabeli 1. Wydajność i stabilność katalizatora są determinowane gęstością, naturą i dostępnością miejsc aktywnych, gdzie dostępność zależy od geometrii porów nośnika. Ponieważ w przemyśle korzystne jest minimalizowanie rozmiarów reaktora pożądana jest wysoka gęstość miejsc aktywnych, aby zwiększyć aktywność na jednostkę objętości. Powierzchniowa gęstość cząstek aktywnych, a więc odległość między nimi, może być również istotna dla stabilności katalizatorów. Maksymalizowanie odstępów między cząstkami metalu okazało się bardzo korzystne dla stabilności katalizatorów metalicznych⁹.

Tabela 1 Klasyfikacja składników aktywnych

Składnik aktywny	Typ reakcji	Reakcje	Przykłady katalizatorów	Lit
Metale (przewodniki)	Utleniania-redukcji	Uwodornienie Hydrogenoliza	Metale grup I,VI,VII, VIII	10
Tlenki i siarczki metali	Utleniania-redukcji	Uwodornienie Hydrogenoliza	NiO,ZnO,CuO, MoS ₂ , WS ₂ ,CoS ₂	11
Tlenki (izolatory)	Kwasowo-zasadowa	Hydroizomeryzacji Kraking katalityczny	Zeolity Glinokrzemiany	12

W przypadku procesów uwodornienia kluczowym elementem katalizatora heterogenicznego są centra metaliczne. W praktyce przemysłowej stosowane są dwa rodzaje grup metali w procesach uwodornienia. Pierwszą z nich są metale szlachetne między innymi platyna i pallad¹³. Charakteryzują się one wysoką aktywnością, co umożliwia stosowanie łagodniejszych warunków procesowych takich jak temperatura i ciśnienie w porównaniu do metali przejściowych jednak ich wadą jest wysoka cena. Drugą grupą metali stosowaną w preparatyce katalizatorów procesów uwodornienia są metale przejściowe, takie jak miedź i nikiel. Są one zazwyczaj mniej aktywne od metali szlachetnych, w związku z czym konieczne jest ich wprowadzenie do struktury katalizatora w większej ilości. Mimo to takie rozwiązanie jest tańsze niż stosowanie metali szlachetnych jako fazy aktywnej¹¹.

Komercyjne katalizatory zawierają zwykle również modyfikatory katalizatorów, do których należą promotory (modyfikatory dodatnie, np. K_2O , ZnO) i inhibitory (modyfikatory ujemne). Mają one za zadanie poprawić wydajność procesu lub sprostać bardziej rygorystycznym wymaganiom procesowym czy środowiskowym. Modyfikator to dodatek do katalizatora, który spełnia jedną lub więcej funkcji, między innymi może wpływać na aktywność, selektywność oraz stabilność katalizatora¹⁴. Ze względu na sposób modyfikowania wyróżniamy tzw. modyfikatory wewnętrzne oraz procesowe. Modyfikatory wewnętrzne są to substancje wprowadzane do nośnika lub katalizatora na różnych etapach jego preparatyki, powodujące modyfikację właściwości fizykochemicznych i katalitycznych. Druga klasa modyfikatorów, tzw. modyfikatory procesowe, to substancje dodawane w sposób ciągły lub okresowy w trakcie trwania procesu. Modyfikacje związane z preparatyką katalizatorów są zdecydowanie częściej wykorzystywane niż modyfikatory reakcji katalitycznej (procesowe)¹⁵.

Ponadto w preparatyce katalizatorów heterogenicznych mogą być stosowane substancje pomocnicze związane z kształtowaniem katalizatora, takie jak lepiszcza (grafit) czy substancje poprawiające reologie (alkohol poliwinylowy) wytłoczonej masy katalitycznej¹⁶.

Głównym celem produkcji katalizatorów zazwyczaj jest stworzenie odpowiedniego katalizatora do dowolnego procesu na dużą skalę za pomocą metody najbardziej racjonalnej ekonomicznie. Najczęściej są to metody współstrącania i impregnacji. Metoda współstrącania polega na wytrącaniu cząsteczek katalizatora na materiale nośnikowym z wodnych roztworów soli metali (zwykle azotanów lub siarczanów) za pomocą związków alkalicznych (np. węglań sodu). W ten sposób uzyskuje się fazę aktywną rozproszoną na powierzchni nośnika. Warunki współstrącania takie jak temperatura, pH, mieszanie muszą być kontrolowane w celu uzyskania pożądanej struktury katalizatora. Metoda współstrącania pozwala również na syntezę katalizatorów o wysokiej zawartości metali wynoszącej 70% wag. i więcej. Równocześnie można także osiągnąć małe rozmiary cząstek. Podczas procesu współstrącania należy zapobiegać lokalnym fluktuacjom warunków spowodowanych na przykład gradientami temperatury, niewystarczającym mieszaniem lub gradientami stężenia, które mogą powodować dodatkowe zdarzenia nukleacji (proces, w którym jądra (zarodki) działają jako matryce do wzrostu kryształów¹⁷), różne lub niejednorodne wzorce wzrostu lub wytrącanie się różnych faz^{9,18}. Tak wytworzony proszkowy katalizator jest filtrowany i płukany przed suszeniem. Wsuszona masa jest następnie kalcynowana w wysokiej temperaturze, zależnie od przeznaczenia katalizatora. Ma to zapewnić termiczny rozkład hydratów oraz węglanów. Kalcynowana masa katalizatora może być następnie zmielona na proszek i uformowana w kształtki za pomocą środków pomocniczych takich jak grafit. Jednakże metoda

współstrącania, zazwyczaj wymaga licznych etapów płukania, aby usunąć nadmiar soli nieorganicznych oraz inne związki, które mogą powodować aglomerację cząstek podczas dalszej obróbki termicznej. Powoduje to powstawanie dużej ilości odpadów. Ponadto metoda ta wymaga precyzyjnej aparatury pomiarowej w celu kontroli warunków strącania oraz wielu operacji jednostkowych.

W przypadku technik impregnacji nośnik jest kontaktowany z roztworem prekursora, którym są zazwyczaj nieorganiczne sole metali, takie jak siarczany, węglany, chlorki, azotany lub octany metali czy kompleksy metaloorganiczne. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem dla soli nieorganicznych jest woda, podczas gdy rozpuszczalniki organiczne są głównie używane dla prekursorów metaloorganicznych. Nośniki muszą być wystarczająco wytrzymałe, aby można je było zanurzyć bezpośrednio w roztworze, a powstający pył nie zanieczyszczał powierzchni katalizatora. Wchłanianie cieczy do porów nośnika zachodzi ze względu na różnicę ciśnień kapilarnych Δp w porze zgodnie z równaniem Younga-Laplace'a¹⁹. Różnica ciśnień jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości porów, więc ciecz wnika preferencyjnie do najmniejszych porów. Szybkość wypełniania porów przez ciecz jest zazwyczaj duża i często nie uważa się jej za krytyczną dla syntezy katalizatorów. Infiltracja cieczy zwilżającej w porowaty materiał może nastąpić w ciągu sekund lub minut^{20,21}. Kiedy katalizator posiada kilka składników aktywnych, wykonuje się sekwencyjną lub wspólną impregnację. W niektórych przypadkach ten bardziej skomplikowany proces może prowadzić do niepożądanego dystrybucji składników aktywnych w katalizatorze z powodu różnych interakcji między prekursorem a nośnikiem. Ponadto bez silnej interakcji między prekursorem a nośnikiem, w miarę postępowania suszenia, utrata rozpuszczalnika powoduje, że woda migruje do powierzchni nośnika powodując sklejanie się prekursora oraz wymywanie fazy aktywnej z powierzchni katalizatora. Głównymi wadami metody impregnacji jest brak kontroli nad wielkością cząstek metalu (z wyjątkiem przypadków, gdy porowaty substrat ma wąskie rozkłady wielkości porów, np. w wysoce uporządkowanym węglu mezoporowatym) oraz ilości wprowadzonych składników.

W związku z wadami metod współstrącania i impregnacji poszukuje się alternatywnych metod preparatyki katalizatorów w skali przemysłowej. Do nowych metod można zaliczyć między innymi metodę Strong Electrostatic Adsorption (SAE)²² czy metodę Charge Enhanced Dry Impregnation (CEDI)²³. Alternatywą jest wprowadzenie bezpośrednio prekursorów podczas etapu formowania nośników katalizatora głównie na bazie pseudobohemitu (α -AlOOH). Jest to słabo skryształizowany boehmit (γ -AlOOH), składający się z warstw oktaedrycznych $Al(O,OH)_6$ z zawartością wody krystalizacyjnej wynoszącą od 1,25 do 2^{24,25}.

Pseudobohemit można otrzymać z tanich, powszechnie dostępnych i nietoksycznych materiałów w środowisku wodnym bez potrzeby stosowania atmosfery obojętnej. Ponadto ma pożądane dla nośnika właściwości, takie jak odporność na warunki atmosferyczne, stabilność termiczną i mechaniczną, wysoką porowatość, nietoksyczność i łatwość modyfikacji powierzchni. Pseudobohemit jest głównym surowcem do produkcji aktywowanego tlenku glinu ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)²⁶. Na powierzchni pseudobohemitu znajdują się liczne grupy hydroksylowe, co pozwala na modyfikację powierzchni różnymi grupami funkcyjnymi, aby uzyskać aktywne katalizatory heterogeniczne²⁷. Aktywacja pseudobohemitu kwasem nieorganicznym lub zasadą powoduje proces peptyzacji (zjawisko przechodzenia żelu w koloid), który ułatwia kształtowanie katalizatora w formę wytłoczek lub tabletek. Następnie katalizatory są suszone i kalcynowane w celu poprawy właściwości mechanicznych oraz rozkładu prekursorów metali. Metoda ta ma potencjał w skali przemysłowej ze względu na niskie koszty produkcji oraz łatwość operacji jednostkowych.

3.2. Właściwości i zastosowanie 1,2-propandiolu

1,2-propanodiol (MPG) ma delikatny zapach i kwaśny smak, temperaturę zapłonu wynoszącą $(107,2^\circ\text{C})$ ²⁸ i temperaturę wrzenia $184\text{-}187^\circ\text{C}$ ²⁹ oraz niską prężność par $(0,08\text{ mmHg}, 25^\circ\text{C})$ ³⁰. Jest całkowicie mieszalny z wodą i wieloma innymi polarnymi rozpuszczalnikami, żywicami, barwnikami czy olejkami eterycznymi. Jest to bezpieczny, nietoksyczny związek o wysokiej biodegradowalności. Agencja Żywności i Leków (FDA) klasyfikuje 1,2-propanodiol jako dodatek powszechnie uznawany za bezpieczny do stosowania w żywności, a Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ustaliła, że dopuszczalne jest codzienne spożycie glikolu propylenowego, jako dodatku do żywności, nie więcej niż 25 mg na kg masy ciała³¹. Natomiast zdolność biodegradacji została potwierdzona między innymi w trakcie katastrofy ekologicznej w Zatoce Meksykańskiej spowodowanej wyciekiem ropy. Użyty do uszczelnienia rurociągu detergent Contix zawierał 1-5% mas. 1,2-propanodiolu. Szacuje się, że ogółem zużyto około 315 ton 1,2-propanodiolu do uszczelnienia rurociągu. Agencja Ochrony Środowiska przetestowała 17 000 próbek wody i osadów z Zatoki Meksykańskiej. Spośród wszystkich pobranych próbek tylko sześć próbek osadów i dwie próbki wody zawierały MPG powyżej granicy wykrywalności. Wynika to z wysokiej szybkości biodegradacji 1,2-propanodiolu. West i inni określili okres połowicznego rozpadu 1,2-propanodiolu, opierając obliczenia na stałej szybkości szacowanej za pomocą metody korelacji fragmentów struktury AOPWIN, danych fizykochemicznych uzyskanych przez Atkinson³² oraz założonego

średniego stężenia wolnych rodników hydroksylowych $1,5 \times 10^6$ cząstek/cm³. Ustalono, że okres połowicznego rozpadu 1,2-propanodiolu w glebie wynosi 720 godzin, w wodzie 360 godzin, a w atmosferze 10 godzin³³. Większość surowców i produktów ubocznych napotykaných podczas produkcji 1,2-propanodiolu metodą hydratacji tlenku propylenu charakteryzuje się niskim ciśnieniem par oraz wysoką rozpuszczalnością w wodzie, co skutkuje krótkim czasem przebywania w atmosferze, ale dłuższym w środowisku wodnym i glebie. Jednakże są uznawane za bezpieczne i używane bez znaczących ograniczeń^{34,35}. Ponadto znane są procesy biodegradacji 1,2-propanodiolu przez mikroorganizmy między innymi przez bakterię *MCIS*³⁶.

1,2-propanodiol można otrzymać zarówno w jakości technicznej jak i farmaceutycznej USP (skrót od United States Pharmacopeia) w oparciu o surowce naturalne i petrochemiczne. Główne zakłady produkcyjne znajdują się w Chinach (25% globalnych mocy produkcyjnych w 2014 r.) i Stanach Zjednoczonych (29% globalnych mocy produkcyjnych w 2014 r.). Światowymi producentami 1,2-propanodiolu są między innymi Dow Chemical Company (840 000 ton/rok w 2014 r.), LyondellBasell Industries NV (1,2 mln ton/rok w 2010r.), BASF SE (80 000 ton/rok w 2014 r.), Global Bio-chem Technology Group Co. (317 000 ton/rok w 2014r.), Huntsman Corporation (61 000 ton/rok w 2014 r.). Bio-1,2-propanodiol, czyli produkt otrzymany z surowców odnawialnych produkowany jest przez Archer Daniels Midland Company (100 000 ton/rok), Orlen (30 000 ton/rok), Oleon (20 000 ton/rok)^{37,38}.

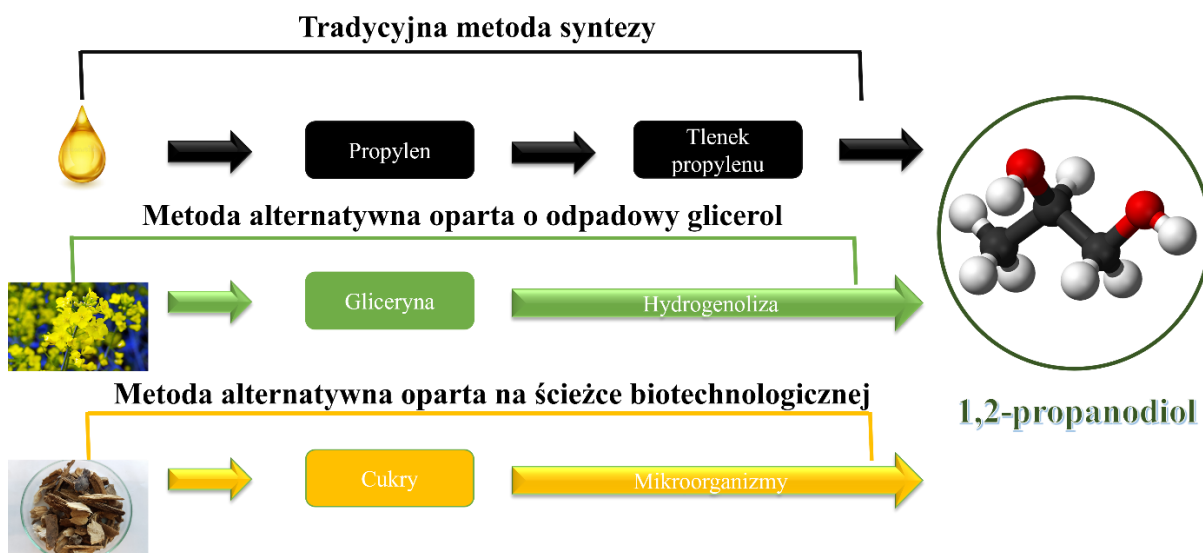
Średnia wartość rynkowa 1,2-propanodiolu wynosi 1,0-2,2 USD/kg, a światowy rynek tego produktu w 2020 r. wyceniono na około 3655 mln USD. W okresie 2020-2025 oczekuje się wzrostu o około 4%³⁹. Wynika to z faktu zastępowania 1,2-etanodiolu, 1,2-propanodiolem jako płynu bazowego w preparatach do odladzania samolotów. 1,2-propanodiol jest wykorzystywany do produkcji środków powierzchniowo czynnych oraz jako półprodukt chemiczny. Jest rozpuszczalnikiem w przemyśle farb i lakierów, dodatkiem do wyrobów spożywczych i tytoniowych, farmaceutycznych czy kosmetycznych. W branży kosmetycznej jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik, stabilizator emulsji, regulator pH oraz środek konserwujący. Z tego powodu jest często stosowany w produkcji kremów nawilżających, balsamów do ciała, toników i mgiełek⁴⁰. Żywice poliestrowe wzmocnione włóknem szklanym (FRP) otrzymywane z 1,2-propanodiolu, znalazły szerokie zastosowanie w produkcji paneli budowlanych, elementów łazienek, armatury i odpornych na korozję zbiorników, śmigieł wiatraków, rur, komponentów elektrycznych, farb i kabli w sektorze budowlanym. Jednym z potencjalnie nowych zastosowań 1,2-propanodiolu, w szczególności ze względu na toksyczność 1,2-etanodiolu, jest jego zastosowanie w nanocieczach przenoszących ciepło

(HTF). Mają one zastosowanie w ogrzewaniu budynków, wentylacji, klimatyzacji, elektronice, motoryzacji i systemach biomedycznych. Mieszaniny 1,2-propanodiol-woda, które mogą mieć zastosowanie jako HTF mają niższe temperatury zamarzania i wyższe temperatury wrzenia w porównaniu z wodą⁴¹. Dodatkowo 1,2-propanodiol jest wykorzystywany do depolimeryzacji tworzyw sztucznych do monomerów w celu ich ponownego wykorzystania. Procesy glikolizy poliuretanów lub politereftalanu etylenu do monomerów mają duży potencjał komercjalizacji. Recykling chemiczny prowadzony w ten sposób jest alternatywną metodą wykorzystania tworzyw sztucznych i wydłużenia ich cyklu życia⁴².

3.3. Metody syntezy 1,2-propanodiolu

Większość produkowanego 1,2-propanodiolu otrzymuje się z 1,2-epoksypropanu (tlenku propylenu). Jednakże, ze względu na rosnące ograniczenia środowiskowe dotyczące produkcji oraz zmieniającą się cenę ropy, główni producenci MPG opierają coraz częściej jego produkcję na odnawialnych surowcach. Dotyczy to firm takich jak BASF, Air Liquide, ADM, Ashland i Cargill. Ponadto firmy takie jak Dow Chemical i Huntsmann ogłosiły stopniowe przejście na bardziej przyjazne dla środowiska surowce⁴³. W ciągu ostatnich lat opracowano nowe technologie, ale istnieje potrzeba ich dalszych modyfikacji oraz oczekuje się pojawienia nowych technologii bardziej zrównoważonych i energooszczędnych.

Istnieją trzy główne sposoby uzyskania 1,2-propanodiolu. Tradycyjna metoda polega na serii przemian propylenu do tlenku propylenu, a następnie na jego hydrolizie do 1,2-propanodiolu. Druga metoda to hydrogenoliza, głównie glicerolu, a także pochodnych celulozy. Trzecia metoda wykorzystuje mikroorganizmy oparte na katalizie enzymatycznej lub fermentacji cukrów lub glicerolu (Rysunek 1).



Rysunek 1 Metody wytwarzania 1,2-propanodiolu z różnych surowców

3.3.1. Technologia otrzymywania 1,2-propanodiolu z tlenku propylenu

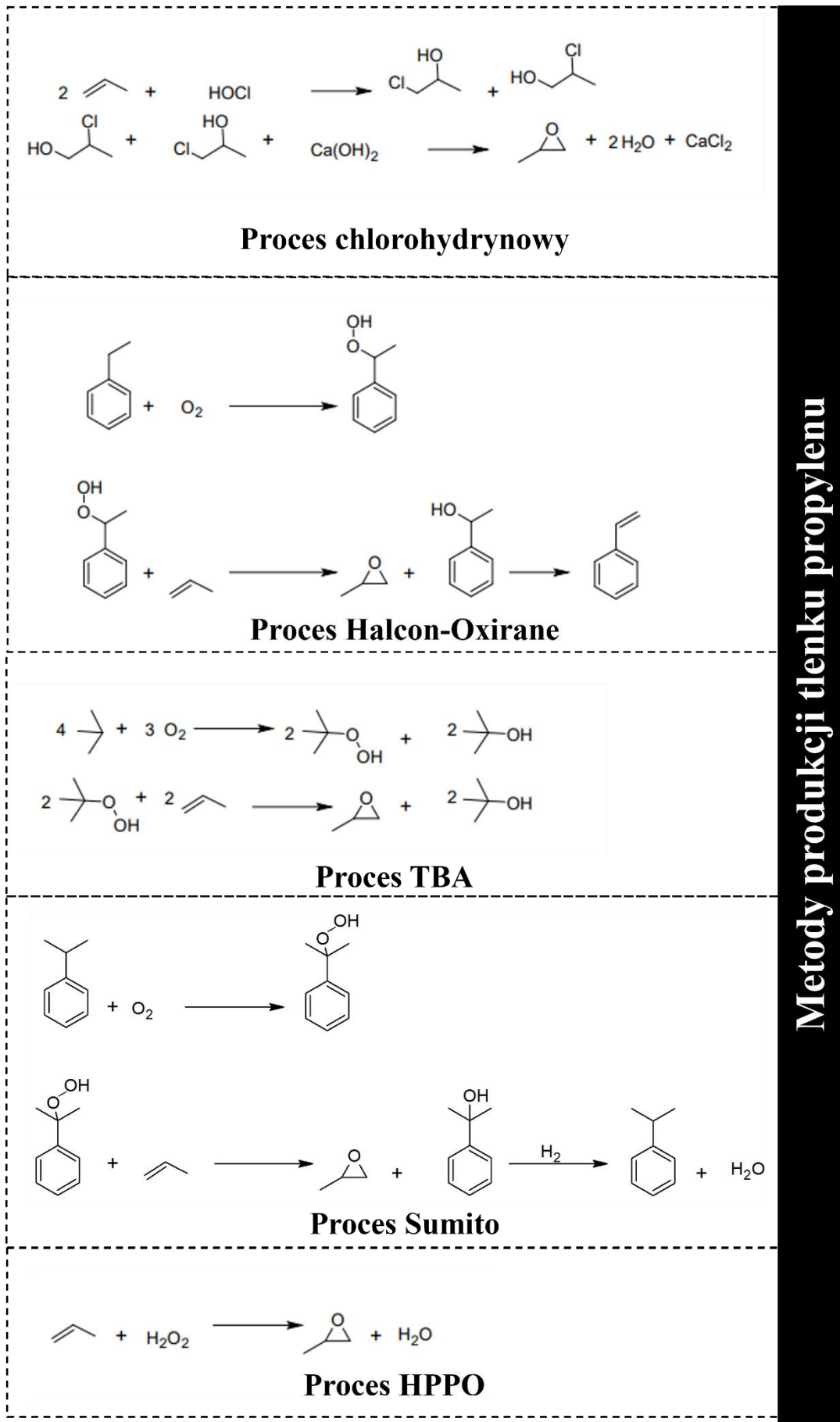
1,2-propanodiol jest produkowany na skalę przemysłową poprzez hydrolizę tlenku propylenu. Tlenek propylenu jest wytwarzany z propylenu różnymi metodami (Rysunek 2). Najstarszą i nadal stosowaną jest metoda chlorohydrynowa. W tym procesie propylen reaguje z wodnym roztworem chloru (HOCl), tworząc izomeryczne chlorohydryny jako produkty pośrednie. W drugim etapie następuje dehydrohalogenacja poprzez zastosowanie zasady (NaOH lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$), co prowadzi do powstania tlenku propylenu oraz NaCl lub CaCl_2 . Niestety, oprócz głównego produktu powstaje także 10% dwuchloropropanu oraz duże ilości CaCl_2 lub NaCl . NaCl można ponownie wykorzystać do produkcji chloru przez elektrolizę. Ze względu na duże ilości produktów ubocznych, głównie chlorków, proces staje się coraz mniej ekonomiczny. Dlatego też obecnie nie są już budowane nowe zakłady wykorzystujące tę technologię, ale istnieją wciąż opłacalne kompleksy produkcyjne, takie jak PCC Rokita czy Tokuyama⁴⁴.

Inne technologie opierają się na procesach epoksydacji przy pomocy substancji nadtlennych. W tych procesach węglowodory takie jak etylobenzen, kumen lub 2-metylopropan są utleniane tlenem lub powietrzem do odpowiedniego wodoronadtlenku, który następnie reaguje z propylenem. Reakcję katalizuje związek metaloorganiczny, a produktami są epoksyd i alkohol. Alkohol może być sprzedany lub odwodniony do alkeny, który po uwodornieniu może być zawrócony do procesu. Ekonomia zależy od stopnia popytu na uzyskany alkohol. W przypadku etylobenzenu uzyskuje się cenny styren, a w przypadku 2-metylopropanu powstający alkohol tert-butylový może być zastosowany do produkcji eteru

metylo-tert-butyłowego MTBE. W przypadku technologii Sumitomo, ubocznie powstający alkohol jest redukowany do wyjściowego kumenu⁴⁵.

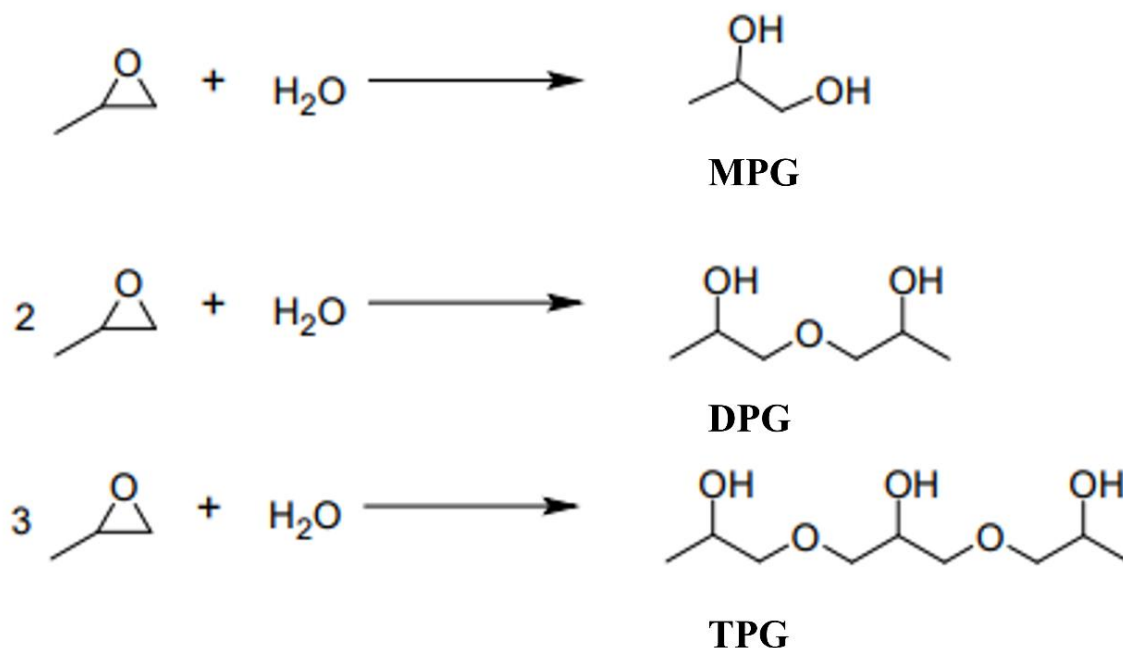
Alternatywna ścieżka produkcji tlenku propylenu oparta jest na katalitycznym utlenianiu propylenu nadtlakiem wodoru. Została ona opracowana i skomercjalizowana niezależnie przez firmy BASF i Dow Chemical w Antwerpii oraz przez firmy Evonik i SKC w Korei Południowej. Proces polega na utlenianiu propylenu przy użyciu H₂O₂ na katalizatorze TS-1 w stosunkowo łagodnych warunkach. Głównym produktem jest tlenek propylenu i woda. Istotną wadą procesu HPPO są koszty kapitałowe^{44,46}.

Produkcja tlenku propylenu nie jest przyjazna dla środowiska. Ponadto ze względu na duże zapotrzebowanie na rynku chemicznym jego cena jest wysoka. Przedstawione procesy są wieloetapowe i kosztowne oraz skutkują powstawaniem wielu strumieni odpadów.



Rysunek 2 Metody otrzymywania tlenku propylenu

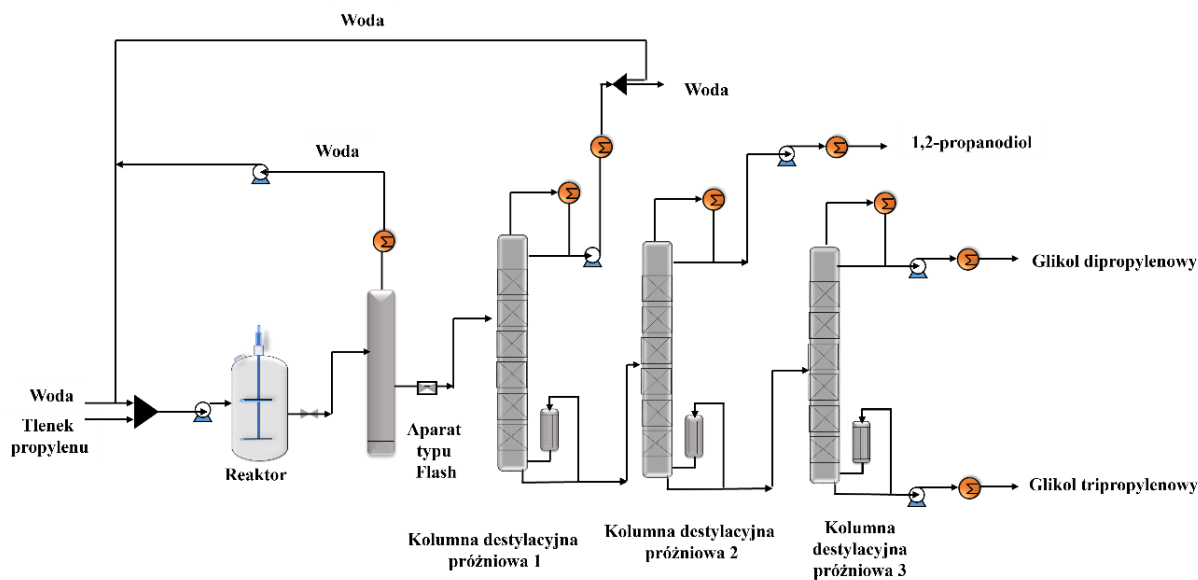
Tlenek propylenu jest jednak cennym surowcem o wielu zastosowaniach. Reaguje z wodą, tworząc 1,2-propanodiol, 2-(2-hydroksy-propoksy)-propan-1-ol (glikol dipropylenowy (DPG)), 2-(2-(2-Hydroksypropoksy)propoksy)-1-propanol (glikol tripropylenowy (TPG)) oraz poliglikole o wyższej masie cząsteczkowej (Rysunek 3). DPG jest pośrednim produktem chemicznym do produkcji wysokowydajnych nienasyconych żywic poliestrowych, poliuretanów i plastyfikatorów. TPG jest stosowany w formułacjach płynów hamulcowych, hydraulicznych, olejów smarnych, mydeł przemysłowych i rozpuszczalników⁴⁷.



Rysunek 3 Reakcje hydrolizy tlenku propylenu

1,2-propanodiol jest głównie wytwarzany poprzez niekatalityczną hydratację tlenku propylenu (PO) w fazie ciekłej. Proces jest prowadzony z nadmiarem wody, aby zwiększyć wydajność powstania MPG. Jednak użycie do 20 równoważników molowych wody sprawia, że jest to jeden z najbardziej energochłonnych procesów, ze względu na wysokie nakłady energetyczne wymagane do oczyszczenia produktu końcowego z roztworu wodnego metodą destylacji. Modyfikacje tego procesu obejmują użycie katalizatorów kwasowych lub zasadowych w celu zwiększenia szybkości reakcji i selektywności. Najczęściej stosuje się wariant bez katalityczny oraz zwiększone ciśnienie i temperaturę. Rysunek 4 przedstawia przygotowanie MPG w procesie ciągłym, w którym 1,2-propanodiol jest wytwarzany poprzez hydrolizę tlenku propylenu. Jest to technologia dominująca w światowej produkcji 1,2-propanodiolu. Na przykład w zakładzie produkcyjnym firmy Dow Chemical w Brazylii tlenek propylenu i woda są mieszane w stosunku 1:15 lub większym, ponieważ wymagany jest

nadmiar wody aby poprawić selektywność otrzymywania MGP i ograniczyć powstawanie produktów ubocznych, takich jak DPG i TPG. Reakcja zachodzi pod ciśnieniem 1,8 MPa i w temperaturze 190°C, osiągając pełną konwersję tlenku propylenu z wydajnością 85% 1,2-propanodiolu, 10% DPG i 5% TPG. Oczyszczanie produktu odbywa się przez destylację. Kolumny destylacyjne pracują pod niskim ciśnieniem 0,01 MPa aby uniknąć degradacji 1,2-propanodiolu. Końcowy produkt ma czystość 99,5%⁴⁸.



Rysunek 4 Schemat procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu z tlenku propylenu

W ciągu ostatnich kilku dekad opracowano różne katalizatory heterogeniczne i homogeniczne, aby zwiększyć selektywność i szybkość reakcji hydratacji epoksydu. W porównaniu z katalizatorami homogenicznymi, katalizatory heterogeniczne nie powodują korozji i mogą być łatwo usuwane z mieszaniny reakcyjnej poprzez dekantację i filtrację. Jednakże konieczne jest posiadanie dodatkowego aparatu do tych operacji jednostkowych. Stosowane katalizatory to żywice jonowymienne, kwasy i zasady nieorganiczne, czwartorzędowe chlorki fosfoniowe, polimerowe związki krzemooorganiczne, sole amoniowe, cykliczne aminy^{47,49}.

Alternatywna metoda została opisana w patencie US8207360B2, który prezentuje bezpośrednią syntezę 1,2-propanodiolu z propylenu za pomocą katalizatora tytanokrzemowego na sicie molekularnym i żywicy⁵⁰. Propylen jest utleniany nadtlakiem wodoru, aby utworzyć produkt pośredni-tlenek propylenu, który jest hydratowany do 1,2-propanodiolu⁵¹. Niemniej jednak, nawet po zmodyfikowaniu procesu, wykorzystanie tlenku propylenu i jego przetwarzanie w 1,2-propanodiol nie jest przyjazne dla środowiska. Potrzebna jest ogromna

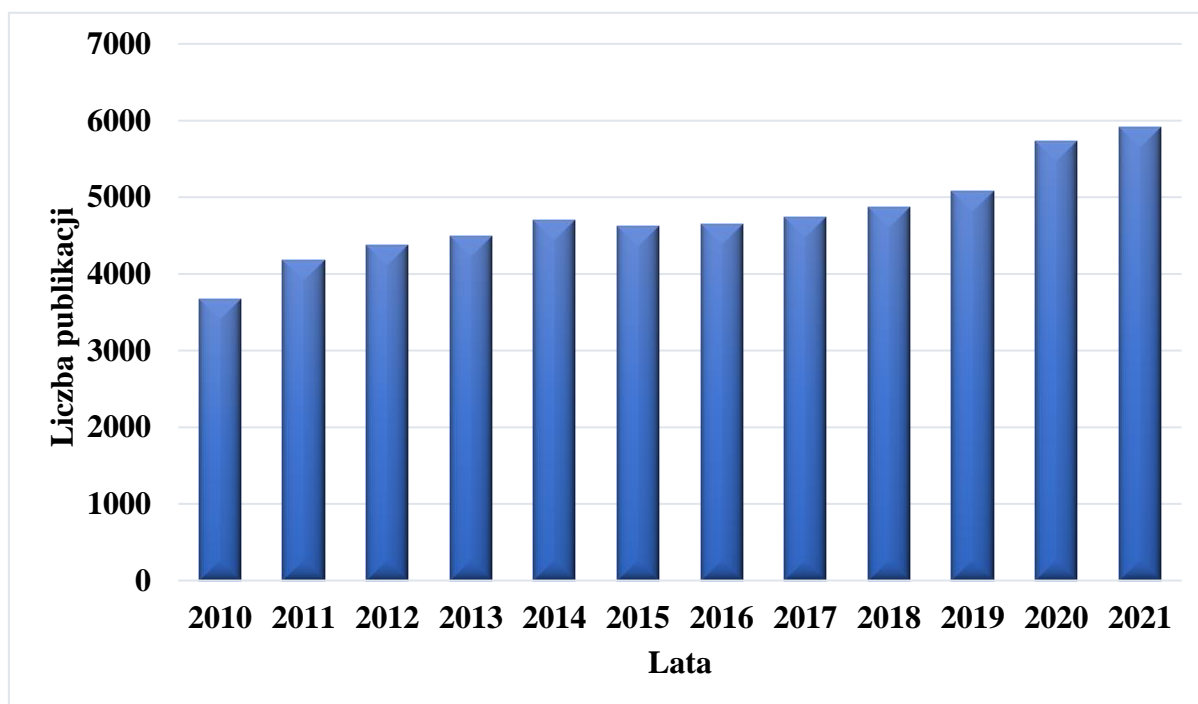
ilość energii do destylacji wody i produktów ubocznych, a ponadto tworzą się strumienie odpadów, między innymi ścieki zawierające różne związki organiczne i wodę, które są trudne do oczyszczenia. Z tego względu proces nie jest zgodny z zasadami zielonej chemii oraz gospodarki obiegu zamkniętego.

Hydratacja tlenku propylenu jest jednym z najbardziej energochłonnych procesów chemicznych. Całkowita ilość energii elektrycznej potrzebna do uzyskania glikolu propylenowego poprzez hydrolizę tlenku propylenu wynosi 0,1229 kWh/kg, natomiast energia potrzebna do ogrzewania i chłodzenia wynosi 6630,83 kWh według Gonzalesa-Garaya i innych na podstawie danych z 2017 roku⁵². Średnia cena 1 kWh energii elektrycznej w Unii Europejskiej wynosiła 0,24 USD na początku 2022 roku i praktycznie podwoiła się w drugim kwartale, co potwierdza wskaźnik cen (wskaźnik opisujący dynamikę cen w analizowanym okresie w porównaniu do okresu bazowego)⁵³. Znaczny wzrost cen energii zmniejsza rentowność tej technologii. Ceny gazu w Europie i cena energii węglowej wzrosły znacząco w pierwszej połowie 2022 roku w porównaniu z tym samym okresem w 2021 roku. Cena tlenku propylenu w USA jest wysoka ze względu na gwałtowny wzrost cen ropy naftowej w 2023 roku. Eksportowanie tlenku propylenu z Azji, gdzie jest tańszy, mogłoby poprawić rentowność technologii. W Europie cena tlenku propylenu pozostaje stosunkowo stabilna od 2017 roku. Jednakże przewiduje się, że ceny wzrosną ze względu na zwiększone koszty wydobycia i dostępności ropy naftowej, zakłócenia w łańcuchu dostaw oraz zwiększone koszty transportu surowców^{38,54}. Tak duże wahania sprawiły, że produkcja 1,2-propanodiolu poprzez hydrolizę tlenku propylenu stała się ekonomicznie nieatrakcyjna, co zwiększyło zainteresowanie mniej energochłonnymi alternatywnymi procesami, które szczegółowo zostały przedstawione w rozdziale 3.3.2..

3.3.2. Technologia otrzymywania 1,2-propandiolu na drodze hydrogenolizy glicerolu

Glicerol to bezbarwna, bezwonna, nietoksyczna, lepka ciecz o słodkim smaku, należąca do grupy alkoholi wielowodorotlenowych^{55,56}. Jest higroskopijna i dobrze rozpuszcza się w wodzie oraz innych rozpuszczalnikach polarnych. Stosowana jest jako słodzik w przemyśle spożywczym, środek przeciwzapalny w przemyśle kosmetycznym oraz do obróbki włókien w przemyśle tekstylnym^{55,57}. Powstaje jako produkt uboczny procesu produkcji biodiesla, podczas hydrolizy i zmydlenia tłuszczów, a także podczas fermentacji cukrów do syntezy etanolu^{55,58}. Guadix-Montero i inni zgłosili, że światowy rynek biodiesla osiągnie wartość 54,8

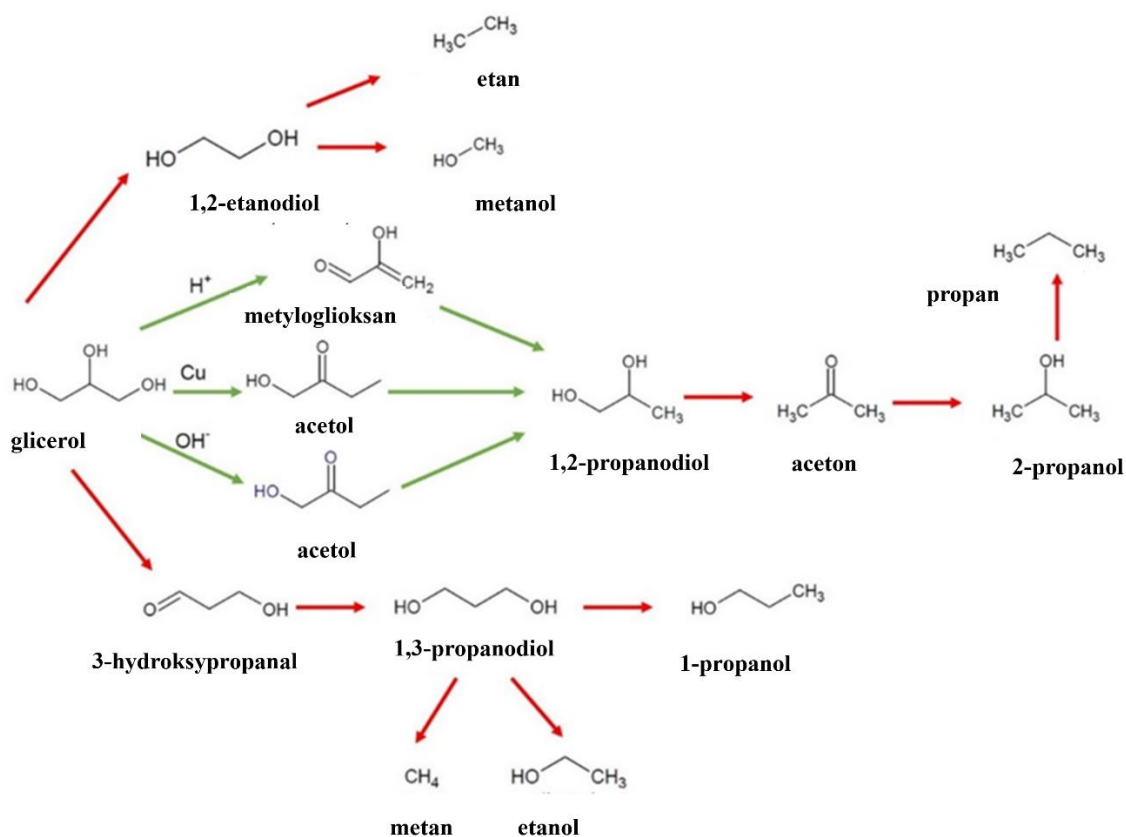
miliarda dolarów do 2025 roku przy przewidywanym rocznym tempie wzrostu wynoszącym około 7,3%⁵⁹. Inne prognozy sugerują, że w 2027 roku zostanie wyprodukowane 44 miliony litrów biodiesla⁶⁰. Należy zauważyć, że produkcja biodiesla przynajmniej częściowo konkurować będzie o zasoby z przemysłem spożywczym. Proces produkcji biodiesla obejmuje reakcję transestryfikacji różnych surowców ze źródeł odnawialnych, w tym olejów rolniczych, przetworzonego oleju spożywczego i tłuszczów zwierzęcych z alkoholami przy użyciu homogenicznych katalizatorów kwasowych lub zasadowych^{56,61}. Pojawiają się również badania obejmujące wykorzystanie katalizatorów heterogenicznych (tlenki zasadowe, tlenki kwasowe) lub enzymatycznych w tym procesie. Frakcja glicerynowa jest głównym produktem ubocznym (około 10 kg na 100 kg biodiesla), który zawiera czystą glicerynę w ilości od 55 do 90%. Karimi i inni, przewidują, że produkcja gliceryny osiągnie 6 milionów ton w 2025 roku⁶⁰. Surowy glicerol zawiera estry, sole alkoholi i pozostałości trójglicerydów, dlatego też aby wykorzystać ją w kosmetykach lub w procesach chemicznych musi być oczyszczona i zatężona do 99,5%. Proces ten jest przeprowadzany przy użyciu membran lub metodą rektyfikacji. Aby zwiększyć opłacalność zakładów biodiesla, konieczne jest wykorzystanie produktów ubocznych, takich jak glicerol. Pojawienie się nadmiaru gliceryny na rynku znacznie obniżyło jej cenę i zwiększyło dostępność tego surowca. Od 2001 roku obserwuje się znaczny wzrost badań nad nowymi zastosowaniami gliceryny. Rysunek 5 pokazuje liczbę publikacji w okresie od 2010 do 2021 roku.



Rysunek 5 Liczba publikacji naukowych w bazie Scopus w latach 2010-2021 zawierające słowo kluczowe "glicerol"

Glicerol może być wykorzystywany zarówno do reformingu w fazie wodnej (APR)⁶⁰ dla produkcji wodoru, może również stanowić platformę chemiczną do przygotowania związków takich jak 2-propenal^{57,62}, 2-(chlorometylo)oksiran⁶³, 1,2-etanodiol⁶⁴, kwas 2,3-dihydroksypropanowy⁶⁴, węglan 2,3-dihydroksypropylu⁶², 1,3-dihydroksypropan-2-on⁵⁶, 1,3-propandiol⁶³, beta-karoten⁶³, kwas propionowy⁶³, estry glicerynowe⁶³, eter glicerynowy⁵⁷ oraz do hydrogenolizy do 1,2-propanodiolu.

Hydrogenoliza glicerolu do 1,2-propanodiolu polega na usunięciu jednej grupy hydroksylowej i dodaniu jednego atomu wodoru. W zależności od wyboru katalizatora, może on promować różne mechanizmy reakcji (Rysunek 6). Mechanizm działania katalizatora heterogenicznego składa się z kilku kroków, w tym adsorpcji gliceryny i następującej po niej aktywacji wiązania węgiel-tlen przez centrum kwasowe, zasadowe lub metaliczne, a następnie aktywacji cząsteczki wodoru na centrum metalicznym, dysocjacji wiązania węgiel-tlen oraz desorpcji produktu. Hydrogenoliza glicerolu zachodzi na katalizatorach kwasowo-zasadowych, zwykle posiadających silne centra kwasowe Brönsteda i/lub centra zasadowe Lewisa. W literaturze mechanizm działania katalizatorów opartych zarówno na metalach przejściowych (np. Cu) jak i na szlachetnych metalach (np. Ru, Pt) nie jest jednomyślnie akceptowany. Przedstawiane są cztery ścieżki reakcji, zależnie od rodzaju centrów aktywnych, w tym kwasowych, zasadowych lub dwa oparte o centra metaliczne w zależności od rodzaju metalu. Według jednego z mechanizmów glicerol jest początkowo odwadniany na centrach kwasowych katalizatora do acetolu, który jest uwodorniany do 1,2-propanodiolu⁶³. Z kolei na centrach zasadowych glicerol jest najpierw odwodniany do 2-hydroksypropenalu, który jest dalej uwodorniany do MGP. Na centrum metalicznym opartym o metale przejściowe (np. Cu) odwodnienie prowadzi do acetolu, a następnie kolejno do 1,2-propanodiolu. W przypadku katalizatorów opartych na metalach szlachetnych, takich jak Ru lub Pt, mechanizm został podzielony na trzy etapy; dehydrogenacja gliceryny do gliceraldehydu przeprowadzana na ośrodkach kwasowych, a następnie dalsza dehydrogenacja gliceraldehydu do 2-hydroksyakroleiny (i/lub pirogronaldehydu), z którego uzyskuje się 1,2-propanodiol⁶⁶.



Rysunek 6 Schemat otrzymywania glikolu propylenowego z glicerolu

Oprócz głównej reakcji zachodzi wiele reakcji ubocznych (czerwone strzałki na Rysunku 6). W mieszaninie reakcyjnej obecne są również monoalkohole, dihydroksyalkohole, węglowodory, wodór, etery czy aldehydy. Niskocząsteczkowe alkohole (metanol, etanol, 1-propanol) powstają w wyniku rozerwania wiązań węgiel-węgiel, co zachodzi z większą efektywnością na metalach szlachetnych (Ru, Pt), jak również na niektórych katalizatorach z metalami przejściowymi (Ni). Innym rodzajem produktów ubocznych są alkohole wielowodorotlenowe takie jak 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol. Katalizatory oparte na metalach szlachetnych są bardziej aktywne niż katalizatory oparte na metalach przejściowych w tworzeniu 1,3-propanodiolu. Ponadto zwiększenie pH przez dodanie NaOH zmniejsza ilość glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej. Związek alkaliczny atakuje wtórne wiązanie OH znajdujące się w cząsteczce gliceraldehydu, a następnie promuje usunięcie grupy hydroksylowej w gliceraldehydzie w celu utworzenia 2-hydroksyakroleiny. Innym produktem ubocznym jest akroleina, która powstaje z 3-hydroksypropanalu przez dehydratację gliceryny na centrach kwasowych. Ponadto powstają niskocząsteczkowe produkty uboczne tego procesu takie jak woda, dwutlenek węgla i wodór, który powstaje podczas reformingu gliceryny⁶⁷⁻⁶⁹.

W celu przeprowadzenia wysoko selektywnej hydrogenolizy, konieczne jest użycie katalizatorów, które są dedykowane do selektywnego rozerwania wiązania węgiel-tlen w cząsteczce glicerolu⁷⁰. Reakcję hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu można przeprowadzać przy użyciu katalizatorów heterogenicznych w fazie ciekłej, fazie gazowej oraz wodorem wytwarzanym *in situ*^{57,71}. Stosowane katalizatory posiadają właściwości bifunkcyjne, ich pierwszym celem jest dehydratacja grup hydroksylowych glicerolu, a następnie centra metaliczne umożliwiają uwodornienie pośredniego produktu, acetonu, do 1,2-propanodiolu.

Aktywna faza katalizatorów do procesu hydrogenolizy glicerolu opiera się na dwóch grupach pierwiastków: metalach szlachetnych i metalach przejściowych. W publikacjach naukowych można znaleźć informacje o wykorzystaniu katalizatorów w formie monometalicznej lub bimetalicznej. W przypadku metali szlachetnych głównie używane są Ru, Pt, Pd, Au, Rh, lub ich układy bimetaliczne, takie jak Ru-Re, Ru-Pt, Ru-Au, Ir-Re^{55,58,71,72}. Zhang i inni stwierdzili, że właściwości katalizatorów bimetalicznych Pt-Ru są podobne do katalizatorów Ru, ale katalizator bimetaliczny jest stabilniejszy w reakcjach zachodzących w fazie wodnej. Jednakże używanie dwóch metali szlachetnych w produkcji katalizatorów zwiększa znacząco koszty⁶⁴. Drugą grupą katalizatorów używanych do hydrogenolizy glicerolu są metale przejściowe, głównie Cu, ale także Ni, Cr i Co^{57,64,73}. Ponadto istnieją układy bimetaliczne metali przejściowych Cu-Ni, Cu-Co, Cu-Cr lub kombinacja metalu szlachetnego i metalu przejściowego⁷⁴. Aktywność katalizatorów opartych o różne centra metaliczne w reakcji hydrogenolizy glicerolu jest następująca: Ru > Cu > Ni > Pt⁷². Katalizatory z aktywną fazą metalu szlachetnego charakteryzują się wysoką aktywnością, zdolnością do prowadzenia procesu w łagodniejszych warunkach. Jednakże, powodują one rozpad wiązania węgiel-węgiel glicerolu zamiast wiązania węgiel-tlen, co zmniejsza selektywność procesu ze względu na powstanie jako produktów niższych alkoholi. Ponadto prowadzi to do termicznej dehydratacji glicerolu do akroleiny i jej rozkładu do alkanów o niskiej masie cząsteczkowej^{55,71,75}. Katalizator oparty o metal szlachetny jest kosztowny, ale posiada wysoką zdolność do dysocjacji cząsteczek wodoru^{56,76}. W przeciwieństwie do tego, katalizatory oparte o metale przejściowe są stosunkowo tanie i charakteryzują się wysoką odpornością na trucizny katalizatorów⁷¹. Katalizatory oparte na Cu są szczególnie interesujące ponieważ wykazują wysoką aktywność w selektywnym rozerwaniu wiązania węgiel-tlen glicerolu^{73,77}. Aby poprawić aktywność i stabilność tych katalizatorów stosuje się układy bimetaliczne, w tym Cu-Cr, Cu-Zn. Ustalono, że interakcja między Cu a CuCr₂O₄ oraz ładunek powierzchniowy pomiędzy Cu⁰ i/lub Cu⁺ zapewnia wysoką aktywność i selektywności katalizatorów Cu-Cr w reakcji hydrogenolizy glicerolu. Jednak toksyczność chromu ogranicza jego szersze

zastosowanie ze względu na ograniczenia związane z ochroną środowiska. Z kolei katalizatory Cu-Zn wykazują wysoką selektywność do 1,2-propanodiolu. Wydajność tych katalizatorów zależy od wielkości międzyfazowej pomiędzy Cu a ZnO. Jednak głównym wyzwaniem związanym z reakcją hydrogenolizy jest stabilność pracy katalizatorów zwłaszcza w fazie ciekłej⁵⁶. Hydrogenoliza glicerolu może być również prowadzona *in situ*. Jest to możliwe przy użyciu katalizatorów Ru, Pt oraz metali przejściowych, takich jak Ni, Mo⁷². W tego rodzaju reakcjach częściej stosuje się drogie metale szlachetne z uwagi na możliwość przeprowadzenia hydrogenolizy i reformingu w fazie wodnej (APR) w temperaturach poniżej 250°C, co ma pozytywny wpływ na selektywność⁶³. Oczekuje się, że katalizatory do procesu APR będą spełniać dwie kluczowe role, umożliwiać produkcję wodoru z jego donorów, takich jak alkohol monowodorotlenowy (np. metanol) czy alkohol wielowodorotlenowy (glicerol), oraz produkcję 1,2-propanodiolu. Aby to osiągnąć, muszą one w odpowiedni sposób katalizować reakcje reformingu glicerolu oraz jego hydrogenolizy do 1,2-propanodiolu. Jest to możliwe do osiągnięcia. Przykładowo Torres i inni w swojej pracy stwierdzili, że selektywność wobec 1,2-propanodiolu przy użyciu katalizatora Pt/Al₂O₃ była lepsza w warunkach *in situ* niż przy zewnętrznym źródle wodoru⁷⁸.

Oprócz fazy aktywnej, innym istotnym składnikiem katalizatorów heterogenicznych jest nośnik. Pandey i inni wykazali, że selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu zmienia się w zależności od zastosowania różnych nośników dla katalizatorów opartych na miedzi⁷⁴. Nośnik wpływa na stabilność osadzania, dyspersję metalu oraz stosunek postaci zredukowanej (Cu/Cu⁺), ponadto powinien on mieć bardzo rozwiniętą powierzchnię z wystarczającą ilością centrów kwasowych, aby promować dehydratację glicerolu do acetolu. Kwasowość i/lub zasadowość katalizatorów na bazie Cu również odgrywa kluczową rolę w mechanizmie reakcji i dla wydajności produktów. Nośnik może generować dodatkowe aktywne miejsca międzyfazowe między metalem a nośnikiem, które promują wyższą aktywność. Donoszono o dezaktywacji katalizatorów Cu w wyniku szybkiego wypłukiwania fazy aktywnej, silnego spiekania i koksowania. Zostały przebadane następujące nośniki katalizatorów miedziowych w tym tlenki: Al₂O₃⁷³, SiO₂⁵⁸, ZrO₂⁵⁸, TiO₂⁵⁸, ZnO⁵⁸, MgO⁷³, hydrotalcyt⁵⁷, zeolity: takie jak SBA-15⁷³, ZMS-5⁵⁸, SAPO-11⁷⁹ oraz warstwowe podwójne wodorotlenki (LDH)⁷⁴. Zeolity są stosowane przede wszystkim ze względu na ich właściwości kwasowe. Hirunsit i inni stwierdzili, że częściowe uwodnienie substratu za pomocą tlenku glinu ma istotny wpływ na stabilność adsorpcji acetolu i początkowe rozszczepienie wiązania O-H w glicerolu⁸⁰. Niektórzy badacze w celu poprawy aktywności i selektywności układów katalitycznych dodają do roztworu glicerolu NaOH lub stosują promotory alkaliczne przy syntezie katalizatora takie

jak CaO, MgO. Dodatek związków alkalicznych może pomóc w aktywacji H z końcowej grupy hydroksylowej w glicerolu. Interesujące jest również to, że wodorotlenek może przyspieszyć odwodornienie glicerolu, a także promować rozszczepianie wiązań węgiel-węgiel. Ponadto stwierdzono, że aktywność właściwa powierzchni Cu wzrasta wraz ze wzrostem zasadowości katalizatorów. Huang i inni stwierdzili, że reszkowy sól w katalizatorze Cu/SiO₂ może działać jak zasada, jednocześnie może opóźniać wypłukiwanie aktywnego składnika miedziowego⁸¹. Niezależnie od zastosowanego nośnika, katalizatory miedziowe są dezaktywowane głównie przez spiekanie. Może to spowodować spadek aktywności i stabilności katalizatora, co skutkuje zmniejszeniem jego żywotności. W celu poprawy żywotności stosuje się dodatki innych metali takich jak Ba⁸², Cs⁸², Ce⁸³, La⁸², Y⁸⁴, które jednocześnie mogą pozytywnie wpływać na selektywność reakcji hydrogenolizy glicerolu. Stosowane są również promotory spośród metali ziem rzadkich, zwłaszcza Y i La, które również mają hamować spiekanie i wypłukiwanie miedzi, a tym samym utrzymywać wysoką stabilność termiczną i wydłużyć czas pracy katalizatora⁸⁴. Innym rodzajem promotora jest B₂O₃, który może oddziaływać z różnymi fazami krystalicznymi miedzi i w ten sposób zapobiega jej agregacji, co poprawia dyspersję fazy aktywnej katalizatora⁸⁵.

Proces otrzymywania 1,2-propanodiolu na drodze hydrogenolizy glicerolu został skomercjalizowany i wprowadzony do produkcji w ciągu ostatniej dekady. Opracowano dwie główne technologie, pierwszą firmy ADM i drugą firmy Air Liquide/BASF. Ponadto udzielono szeregu patentów związanych z uwodornieniem glicerolu⁸⁶. Przykłady patentów dotyczące otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu zebrano w Tabeli 2

Tabela 2 Przegląd patentów dotyczących otrzymywania 1,2-propandiol z glicerolu

Firma	Katalizator	Surowiec	Faza	Temp. [°C]	p [MPa]	Param. tech.	Lit.
BASF	tlenek miedzi oraz tlenek magnezu proszek	27% glicerolu + 70% metanolu + 3% wody	Ciekła	295	25	99,9% konw. 87,6% sel.	87
W. R. GRACE & CO.	tlenek miedzi typu Raney (Cu 35-50% mas.), tlenek glinu,	50% woda + 50 % glicerol	ciekła	210	2,07	100% konw. 81,% sel.	88
Davy Process technology limited	wytłoczki katalizatora miedziowego	10% woda+ 90 % glicerol	gazowa	211-217	2	99,17% konw. 70,9% sel.	89
ADM	katalizator miedziowy typu RANEY od W.R. Grace (proszek)	72% 1,2-propandiol + 28 % glicerol	ciekła	205	13,10	98% konw. 93,8% sel.	90
PETROLEO BRASILEIRO SA	wytłoczki chromitu miedzi	wodny roztwór glicerolu	ciekła	225	2-5	99,8% konw. 93,8% sel.	91
LANZHOU CHEM PHYS INST	CuO (32.0 % mas.)-CeO ₂ (8.0 mas. %)-SiO ₂ (60.0 % mas.)	40% glicerol + methanol	ciekła	190	4	80% konw. 95,7% sel.	92

Clariant	CuO/ZnO (proszek)	glicerol	ciekła	200	5	100% konw. 97,8% sel.	93
UNIV MICHIGAN STATE	Ni/Re/C (2,5% wag. Ni, 2,5% wag. Re)/C (proszek)	1 mol glicerol + 0,1 mol KOH	ciekła	200	6,89	99% konw. 64% sel.	94
UOP LCC	Co/Pd/Re/Norit ROX 0,8	60% glicerol + woda 12 pH	ciekła	180	12,41	95,55% konw. 94,04% sel.	95
MITSUI CHEMICALS	tlenek miedzi tlenek cynku krzemionka	80% wodny roztwór glicerolu	ciekła	200	10	84,3% konw. 80,7% sel.	96
UNIV SASKATCHEWAN	Cu:Zn;Cr:Zr	80% wodny roztwór glicerolu	ciekła	240	4	100% konw. 97% sel.	97
BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE	5% Ni + 0.251%Pr + 2.249 %Ce/570393 Norit ROX	glicerol + 1% NaOH	ciekła	191	11,32	49,8% konw. 89,29% sel.	98

Legenda: Temp.- temperatura, p-ciśnienie, konw.-konwersja glicerolu, sel.- selektywność otrzymania 1,2-propanodiolu, lit-literatura

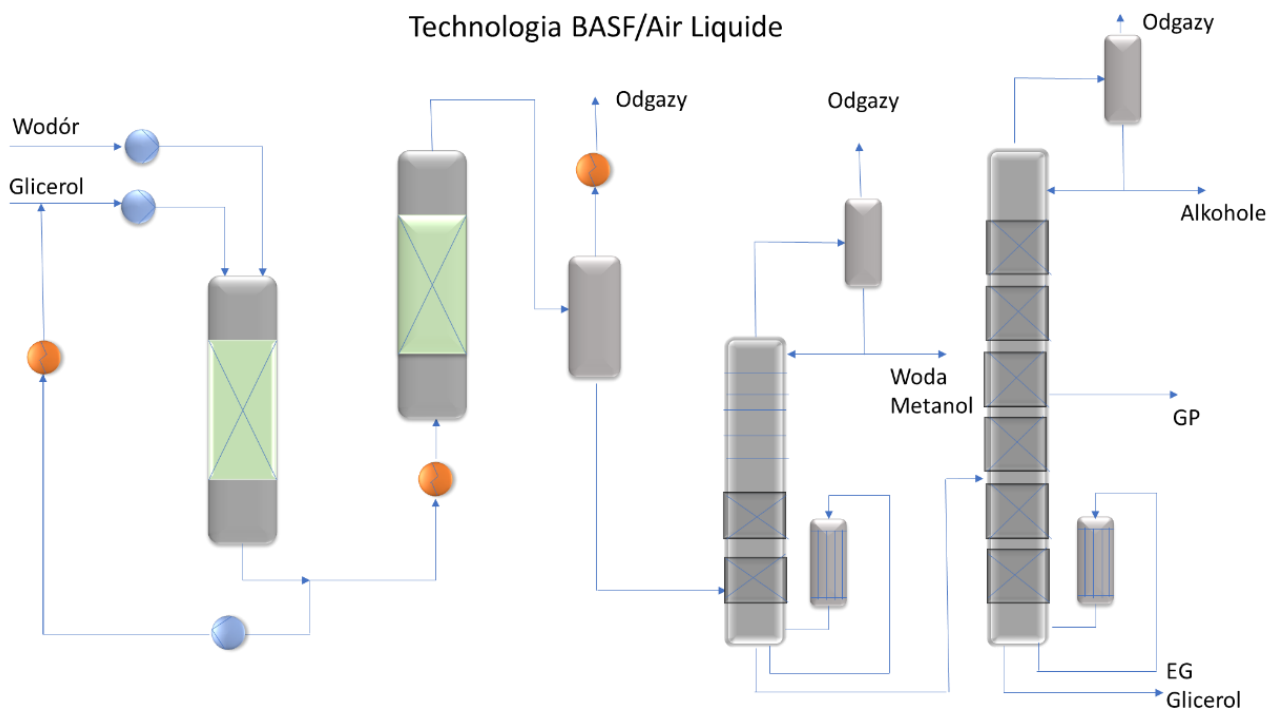
Większość udzielonych patentów dotyczy procesów w fazie ciekłej. Zostały one opracowane przez grupy badawcze w dużych firmach chemicznych lub przez naukowców akademickich, głównie ze Stanów Zjednoczonych, Niemiec i Chin. Głównym wyzwaniem tej technologii jest opracowanie stabilnego katalizatora, który trudno się dezaktywuje na skutek wypłukiwania fazy aktywnej, spiekania katalizatora czy degradacji mechanicznej. Opracowane katalizatory zastosowano w postaci proszku lub katalizatora stacjonarnego (wytłoczki, tabletki). Stosowane katalizatory to głównie katalizatory miedziowe, w tym typu Raneya lub katalizatory bimetaliczne. Dodatkowo stosowane są promotory w postaci tlenków Mn, Mg, Zn, Ce, Cr w celu poprawy stabilności dyspersji miedzi oraz poprawy selektywności procesu. Faza aktywna jest osadzona na nośniku z węgla aktywnego, tlenku glinu i krzemionki. Postać katalizatora wpływa na rodzaj zastosowanego reaktora. Może to być reaktor zawieszinowy z mieszaniem lub reaktor trójfazowy, w którym gaz i ciecz mogą płynąć w górę lub w dół lub w przeciwnym kierunku. W hydrogenolizie glicerolu stosuje się układy reaktorów równoległych lub szeregowych. Ponadto surowcami są zwykle roztwory glicerolu z wodą lub alkoholami, czasem doprowadzone do odczynu zasadowego. Zastąpienie wody niskowrzącym alkoholem ma za zadanie obniżenie kosztów wydzielenia rozpuszczalnika w procesie destylacji. Jednak rozpuszczalnik organiczny z grupy alkoholi może reagować podczas procesu, tworząc etery, zwłaszcza w warunkach alkalicznych. Zakres temperatur procesu wynosi od 190°C do 300°C. Im niższa temperatura procesu, tym wyższa selektywność w stosunku do 1,2-propanodiolu. Ponadto w wyższych temperaturach powstają większe ilości glikolu etylenowego, 1,4-butandiolu i jego homologów. Związki te mają zbliżone temperatury wrzenia, co utrudnia ich rozdzielanie i tym samym uzyskanie wymaganej czystości farmaceutycznej MGP wynoszącej 99,5%. W celu ułatwienia rozdziału podczas destylacji, do mieszaniny reakcyjnej po procesie hydrogenolizy glicerolu dodaje się czynniki azeotropujące, takie jak pentan, toluen, etylobenzen, o-ksylen, p-ksylen czy kumen⁹⁹. Inne rozwiązania polegają na zastosowaniu membran do separacji wody lub żywic jonowymiennych. Reakcja zachodzi w zakresie ciśnień 2-30 MPa. Prowadzenie procesu przy wyższych ciśnieniach pozytywnie wpływa na selektywność procesu, zmniejszając udział reakcji ubocznych. Jednakże ze wzrostem ciśnienia rosną koszty inwestycyjne związane z koniecznością stosowania aparatury ciśnieniowej.

W opisywanych patentach zaproponowano rozwiązania techniczne, takie jak recyrkulacja gazu i recyrkulacja cieczy. W przypadku recyrkulacji cieczy ma to na celu przeciwdziałanie egzotermicznym procesom hydrogenolizy glicerolu oraz ograniczenie powstawania tzw. „hot spotów” w złożu katalitycznym.

Parametry procesu zawarte w Tabeli 2 należy traktować orientacyjnie, ponieważ ze względu na szeroki zakres stosowanych surowców nie można ich bezpośrednio porównywać. Należy

zaznaczyć, że kluczowym parametrem jest selektywność w stosunku do 1,2-propanodiolu, która w prezentowanych rozwiązaniach waha się od 60-98%. W przypadku konwersji glicerolu zależy to w dużej mierze od zastosowanego surowca, a dokładniej od stopnia rozcieńczenia. Jednak konwersję glicerolu można zwiększyć między innymi poprzez wydłużenie złoża katalitycznego, jak również poprzez podwyższenie temperatury. Ponadto w Tabeli 2 przedstawiono jeden przykład otrzymywania 1,2-propanodiolu w fazie gazowej. Zaletą tego rozwiązania jest przede wszystkim brak wymywania fazy aktywnej katalizatora, co może wpływać na wydłużenie cyklu życia katalizatora. Jednak główną wadą tego procesu jest konieczność pracy powyżej temperatury wrzenia glicerolu, która wynosi 290°C, co wymaga stosowania drogiego układu odparowувaczy⁸⁹.

Obecnie istnieje tylko kilka instalacji bioglikolu propylenowego, które znajdują się w firmach Ollen, Orlen i ADM. Zakłady należące do Orleń Trzebinia i Ollen bazują na technologii Air Liquide/BASF, której schemat przedstawiono na Rysunku 7. Surowcem do produkcji bio1,2-propanodiolu jest glicerol o jakości farmaceutycznej, który jest uwodorniany w fazie ciekłej przy użyciu katalizatora miedziowego z promotorami. Reakcja zachodzi w temperaturze od 175 do 195°C i pod ciśnieniem od 7,5 do 20 MPa. Wykorzystuje się dwa reaktory przepływowe ze stałym złożem. Pierwszy ma za zadanie oczyścić surowiec ze związków siarki, równocześnie jest tam prowadzony etap wstępnej hydrogenolizy. W drugim reaktorze następuje przereagowanie całkowitej ilości glicerolu. Surowy produkt przesyła się następnie do dwukolumnowej jednostki destylacyjnej w celu oczyszczenia. Efektem jest produkcja 1,2-propanodiolu o czystości farmaceutycznej¹⁰⁰. Rozwój technologii hydrogenolizy glicerolu w firmie ADM trwa już ponad 15 lat. Pierwszy patent zgłoszono w 2006 roku. Opracowany proces przeprowadzono na komercyjnym katalizatorze HC-1, w 180-220°C, 8,27-11,30 MPa, z 40% roztworem glicerolu, uzyskując 95% konwersję i 87% selektywność do 1,2-propanodiolu¹⁰¹. Patent z 2018 roku firmy ADM przedstawia możliwość zastosowania katalizatora opartego o Ni-Re, Cu-Re oraz Co-Re na nośniku węglowym. Proces prowadzony jest w fazie ciekłej w układzie przepływowym w zakresie ciśnień 7-13 MPa i temperaturze 190-225°C. Innowacyjność tej technologii polega przede wszystkim na możliwości wykorzystania innych surowców, takich jak sorbitol czy glukoza⁹⁰.



Rysunek 7 Technologia BASF/Air Liquide otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu

Procesy skomercjalizowane i przedstawione w patentach mają swoje ograniczenia dotyczące czystości surowca, ponieważ katalizatory miedziowe są dezaktywowane z powodu obecności w surowcu trucizn katalizatorów, takich jak związki chloru, siarki i azotu. Dlatego na chwilę obecną nie można stosować nawet wstępnie oczyszczonej frakcji glicerolu z procesu transestryfikacji zużytych olejów roślinnych. Ponadto konieczna jest poprawa selektywności katalizatora w celu redukcji zanieczyszczeń takich jak butanodiol i glikol etylenowy. Ze względu na podobne temperatury wrzenia wymagane są wysokosprawne kolumny rektyfikacyjne ze znaczną liczbą pól teoretycznych. Orlen, który posiada instalację w Trzebini o wydajności 30 tys. ton 1,2-propanodiolu, dysponuje systemem kolumn destylacyjnych o wysokości ponad 70 m.

W najnowszych badaniach nad otrzymywaniem 1,2-propanodiolu z glicerolu, skoncentrowano się na otrzymywaniu nowych selektywnych katalizatorów, co zostało przedstawione w Tabeli 3.

Tabela 3 Przegląd katalizatorów stosowanych w procesie hydrogenolizy glicerolu

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp. [°C]	p [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. [%]	Lit.
Cu/dolomit	katalizator zawiesinowy	20% mas. wodny roztwór glicerolu	180	2	6	100,0	92,0	57
stop PtIn	katalizator zawiesinowy	10% mas. glicerol w alkoholu	200	2		99,8	91,1	64
15Co0.5Cu/TiO ₂	katalizator zawiesinowy	50% mas. wodny roztwór glicerolu	250	4	4	95,2	69,5	71
6Cu-4Ru/MgO	wytłoczki, faza gazowa	8,3% mas. wodny roztwór glicerolu	220	0,1	-	98,0	75,0	73
Ru/Mg(OH) ₂ (S)	katalizator zawiesinowy	34 mL glicerolu oraz 966 mL wody)	210	3	2	24,0	64,0	75
PtCu (PtCu-SAA)	katalizator zawiesinowy	10% mas. roztwór glicerolu w alkoholu	200	2	8	99,6	99,2	102
Ru/CNT	katalizator zawiesinowy	20% mas. wodny roztwór glicerolu	200	5	20	74,4	51,8	103

Co-MSAPO-11	katalizator zawiesinowy	8,3% mas. wodny roztwór glicerolu	220	4	8	90,9	87,6	104
Cu/Hydrotalcyt	katalizator zawiesinowy	70% mas. wodny roztwór glicerolu	200	2	8	36,5	59,7	105
Pt/WO ₃ /fosforan cyrkonu	katalizator zawiesinowy	25% mas. wodny roztwór glicerol	200	0,4	12	92,3	25,0	106
20% Cu/ZnO/PAA50-NC	katalizator zawiesinowy	2,1% mas. wodny roztwór glicerolu	200	3	24	64	99,0	107
Cu/Dolomit	katalizator zawiesinowy	20% mas. wodny roztwór glicerolu	200	4	10	78,5	79,0	108
Cu/ZrO ₂	katalizator zawiesinowy	4% mas. wodny roztwór glicerolu,	225	4	8	93	87,0	109
Cu/C Gran (750)	katalizator zawiesinowy	80% mas. wodny roztwór glicerolu	220	5	6	21,8	97,7	110
35% Cu/Al ₂ O ₃	katalizator zawiesinowy	100% mas glicerol	220	5	5	78,9	78,9	111
Ru-WD	katalizator zawiesinowy	10% mas. wodny roztwór glicerolu	200	5	24	26,0	42,0	112

Legenda: Temp.- temperatura, p-ciśnienie, t- czas, konw.-konwersja glicerolu, sel.- selektywność otrzymania 1,2-propanodiolu, lit-literatura

W ostatnich publikacjach dotyczących hydrogenolizy glicerolu dużo uwagi poświęca się wpływowi katalizatorów na ten proces. Stosowane są między innymi nowe nośniki takie jak nanorurki i inne nanomateriały¹¹³. Ponadto badany jest wpływ promotorów i układów bimetalicznych. Oczekuje się, że opracowywane katalizatory umożliwią przebieg reakcji przy ciśnieniach wodoru poniżej 100 barów, co ma obniżyć koszty inwestycyjne i eksploatacyjne instalacji. Jednak ze względu na zastosowane układy, przede wszystkim katalizatory zawieszinowe oraz niskie stężenia glicerolu w surowcu, uzyskane wyniki nie mogą stanowić bezpośredniej podstawy do skalowania procesu. Przedstawione rozwiązania nie są obecnie opłacalne ekonomicznie ze względu na zastosowanie drogich materiałów oraz niskie wydajności. Jednak uzyskana wiedza dotycząca mechanizmu działania poszczególnych grup katalizatorów może zaowocować udoskonaleniem rozwiązań aktualnie proponowanych w patentach.

Inną badaną opcją jest wytwarzanie 1,2-propanodiolu z zastosowaniem wodoru otrzymanego w warunkach *in situ* (Tabela 4). Wodór uzyskuje się poprzez reforming wodnego roztworu glicerolu. W procesie powstają tlenek węgla i dwutlenek węgla jako produkty uboczne. Ten rodzaj technologii może być alternatywą w miejscach, gdzie transport wodoru nie jest opłacalny, ponieważ przechowywanie i transport ciekłych donorów wodoru jest znacznie łatwiejszy niż gazowego wodoru. Transport wodoru specjalistycznymi pojazdami jest drogi i niebezpieczny, a przechowywanie problematyczne¹¹⁴. W dzisiejszych czasach możliwe jest stosowanie generatorów wodoru lub coraz bardziej popularnych elektrolizerów, do których energia pochodzi ze źródeł odnawialnych. Gonzales-Garay i inni przeprowadzili symulacje porównujące proces hydrogenolizy przy udziale wodoru pochodzącego z zewnętrznego źródła oraz produkcją wodoru *in situ* i doszli do wniosku, że z ekonomicznego punktu widzenia produkcja wodoru *in situ* obecnie nie jest wystarczająco konkurencyjna, ponieważ cena otrzymania wodoru z metanu wynosi 1,5-3,75 USD/kg⁵², a wodoru z APR mieści się w przedziale od 2,6-3,8 USD/kg⁶⁰. Ponieważ zakresy kosztów są zbliżone, produkcja wodoru z glicerolu może być bardziej ekonomiczna w zależności od ceny glicerolu oraz sposobu wykorzystania odnawialnej energii elektrycznej, jednakże pod względem ekonomii atomowej oraz ilości wytworzonego dwutlenku węgla może ona również znacznie wzrosnąć.

Tabela 4 Katalizatory do procesu hydrogenolizy z wodorem generowanym w sposób *in situ*

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp. [°C]	p [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. 1,2PG [%]	Lit.
1Pd/Cu/MgO/Al ₂ O ₃	katalizator zawiesinowy	20% mas. glicerolu, woda/metanol (molowo) = 1,2	220	1,5 N ₂	8	97,2	83,4	63
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ -OA	katalizator zawiesinowy	20% mas.glicerolu, 32.2% mas.wody oraz 47,8%mas. metanolu(woda/metanol molowo = 1,2),	220	1,5 N ₂	8	87,1	70,7	66
Cu-Al-Zn	katalizator zawiesinowy	10% mas. wodny roztwór glicerolu	200	3 N ₂	16	43,0	69,0	77
Cu _{0.3} Mg _{4.76} AlO-IMa	katalizator zawiesinowy	0,087 mol etanolu oraz 0,022 mol glicerolu	200	3 N ₂	10	56,3	92,3	115
Cu/ZrO ₂	katalizator zawiesinowy	80% mas. wodny roztwór glicerolu	190	2 N ₂	3	40,0	10,0	116
10%Cu/SBA-15	katalizator zawiesinowy	12% mas. glicerolu w n-butanol	230	4 N ₂	1,5	90,3	97,3	117
Cu:Zn:Al	katalizator zawiesinowy	4% mas. glicerolu w n-propanol	250	2 N ₂	1	85,0	68,9	118

W celu skomercjalizowania technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu, należy ocenić jego potencjał ekonomiczny, ekologiczny i społeczny oraz porównać go z technologią hydrolizy tlenku propylenu. Tylko technologie o znacznie lepszych wskaźnikach mogą zastąpić obecnie stosowane rozwiązania w przemyśle i zachęcić przemysł do inwestycji. Proces hydrogenolizy glicerolu został skomercjalizowany i w tej chwili jest najbliższym zastąpieniem tradycyjnej technologii i całkowitej zmiany rynku produkcji glikolu propylenowego w najbliższych latach. Technologia oparta jest na glicerolu, którego nadmiar jest dostępny na rynku, ale zwiększona liczba instalacji opartych na tym surowcu może prowadzić do deficytu glicerolu i wzrostu cen. Ponadto jest to produkt uboczny w procesie produkcji biodiesla, którego cena zależy w 70% od kosztu surowców. Proces wykorzystuje oleje roślinne, które są łatwo dostępne, ale ich stosowanie do celów przemysłowych budzi wątpliwości natury społecznej ze względu na konkurencje pomiędzy branżą spożywczą a sektorem biopaliw i bioenergii.

Hydrogenoliza glicerolu ze zużytego oleju posmażalniczego (UCO) jest możliwa, ale ze względu na obecność licznych zanieczyszczeń w tym związków S, Cl, N, żywotność katalizatorów stosowanych w procesie hydrogenolizy jest znacznie mniejsza. Analiza ekonomiczna symulowanej biorefinerii produkującej biodiesel i 1,2-propanodiol z oleju palmowego wykazała jej opłacalność. Jednak autorzy sugerują, że konieczne jest poprawienie procesu pod względem efektywności i aspektów środowiskowych poprzez zmniejszenie ilości odpadów, co można osiągnąć poprzez zwiększenie wydajności samej reakcji oraz procesu oczyszczania produktu¹¹⁹. Niestety symulacja została przeprowadzona przy założeniu, że hydrogenoliza glicerolu będzie prowadzona pod ciśnieniem 13 barów i temperaturze 200°C, co w warunkach przemysłowych nie jest obecnie możliwe do zrealizowania ze względu na brak odpowiedniego układu katalitycznego.

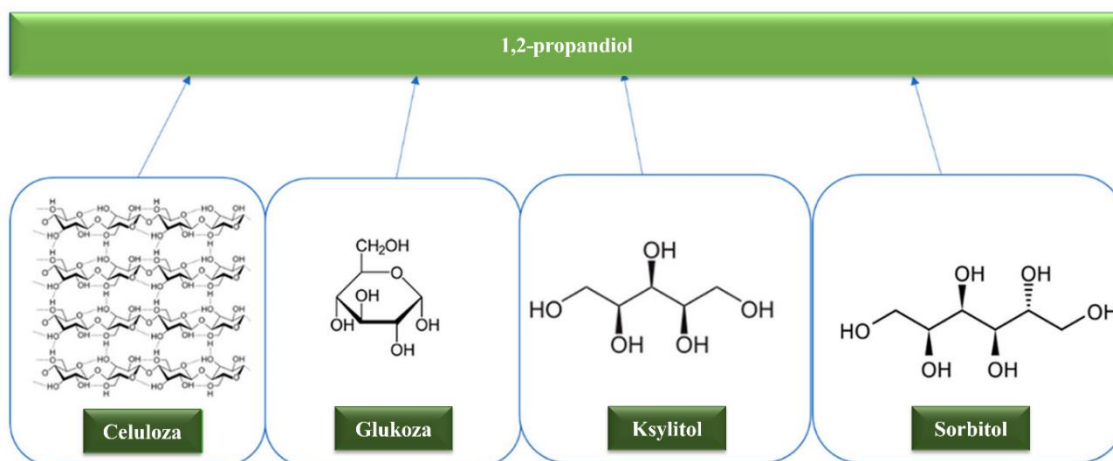
Podobny problem zauważono w wielu ostatnio publikowanych analizach ekonomicznych dotyczących tego procesu¹¹⁹. Gonzales-Garay i in. przedstawili 3 ścieżki hydrogenolizy glicerolu: 1) hydrogenolizę izotermiczną (205°C, 2 MPa), 2) nieizotermiczną hydrogenolizę pod ciśnieniem atmosferycznym (200°C, ciśnienie atmosferyczne) i 3) hydrogenolizę glicerolu z wodorem *in situ*. Zapotrzebowanie na energię w procesach wynosiło 10,605 MJ/kg, (I proces) 10,976 MJ/kg (II proces) i 28,995 MJ/kg (III proces). W porównaniu z hydrolizą tlenku propylenu, proces 1 i 2 są niemal 2 razy mniej energochłonne⁵². Jeszcze lepszym rozwiązaniem według Sun i współpracowników jest hydrogenoliza z transferem katalitycznym (CTH), który porównali z procesem wykorzystującym zewnętrzny wodór (20% mas. glicerolu, 200°C, 3,5 MPa). Analiza zużycia energii w obu procesach wykazała, że proces

hydrogenolizy z zewnętrznym źródłem wodoru potrzebuje więcej energii niż CTH i zidentyfikowała separację produktu jako główne źródło kosztów¹²⁰. Podsumowując, hydrogenoliza glicerolu, prowadzona nawet pod wyższym ciśnieniem wodoru, jest nadal bardziej atrakcyjnym sposobem uzyskiwania 1,2-propanodiolu niż hydroliza tlenku propylenu. Ponadto potencjał ekonomiczny (PE/kg PG) jest znacznie wyższy dla różnych wariantów procesu hydrogenolizy glicerolu niż dla procesu opartego o tlenek propylenu. Analiza ekonomiczna pokazuje również, że technologia hydrogenolizy glicerolu z wytwarzania wodoru *in situ* nie jest na chwilę obecną konkurencyjna, co wynika z wysokich kosztów energetycznych i surowcowych związanych z produkcją wodoru. Jimenez i inni również oceniali potencjał ekonomiczny procesu uzyskiwania 1,2-propanodiolu z glicerolu na podstawie symulacji w programie ASPEN HYSYS. Hydrogenoliza odbywała się w temperaturze 220°C i pod ciśnieniem wodoru 4 MPa, użyto katalizatora Cu-Zn-Al₂O₃. Potwierdzili oni również przewagę hydrogenolizy glicerolu nad hydratacją tlenku propylenu, zarówno pod względem kosztów surowców, jak i energii. Największe wydatki na aparaturę przypadają na sekcje oczyszczania (84% kosztów) i wymienników ciepła (9% kosztów), podczas gdy koszt reaktora wynosił tylko (4%). W tych warunkach procesu określono rentowność inwestycji przy cenie 1,2-propanodiolu w wysokości 1,36 USD/kg¹²¹. Jest to osiągalne jedynie przy użyciu wodoru pochodzącego z paliw kopalnych. Ekonomia tego procesu zależy od ceny wodoru, która z kolei zależy od sposobu jego produkcji, dystrybucji i przechowywania. Jedną z aktualnych metod szacowania kosztów inwestycyjnych i określania rentowności mogą być dane firm, które skomercjalizowały technologię uzyskiwania 1,2-propanodiolu z glicerolu, takie jak Orlen. Ta firma zbudowała instalację o zdolności 30 000 ton/rok na podstawie licencji technologii BASF/Air Liquide, a koszty budowy instalacyjnej wyniosły około 400 mln złotych, tj. około 80 mln USD, co oznacza, że koszt inwestycyjny wyniósł 2,7 dolarów amerykańskich na kg rocznej produkcji 1,2-propanodiolu. Prezentowane kwoty mogą zniechęcać przyszłych inwestorów, co również wykazuje potrzebę dalszych modyfikacji obecnie stosowanych technologii, w celu zmniejszenia kosztów inwestycyjnych instalacji.

Z drugiej strony analiza środowiskowa potwierdziła, że produkcja 1,2-propanodiolu z glikolu propylenowego ma pozytywny wpływ na środowisko. Reakcja hydrogenolizy glicerolu skutkowałą zmniejszeniem emisji równoważnika dwutlenku węgla o 1,82 kg na wyprodukowany kg 1,2-propanodiolu w porównaniu z technologią opartą o tlenek propylenu⁵².

3.3.3. Otrzymanie 1,2-propanodiolu z pochodnych celulozy

Alternatywną możliwością pozyskania 1,2-propanodiolu jest przeprowadzenie hydrogenolizy przy użyciu innych odnawialnych surowców takich jak celuloza i jej pochodne, takie jak (3R,4S,5S,6R)-6-(hydroksymetylo)oksan-2,3,4,5-tetraol (glukoza), (2R,3R,4R,5S)-heksan-1,2,3,4,5,6-heksaol (sorbitol) lub (3R,4S,5R)-oksan-2,3,4,5-tetraol (ksyloza). (Rysunek 8).



Rysunek 8 Celuloza i jej pochodne stosowane do produkcji 1,2-propanodiolu

Celuloza jest najbardziej powszechnym biopolimerem na Ziemi, występuje w drewnie, konopiach, bawełnie i jest głównym składnikiem biomasy lignocelulozowej. Należy do grupy polisacharydów, składającej się z cząsteczek D-glukozy połączonych ze sobą liniowo wiązaniami β -(1,4glikozydowymi). Charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością ze względu na swoją krystaliczność oraz wysoką liczbę wiązań wodorowych, co utrudnia jej bezpośrednie zastosowanie jako surowca w procesach wodorowych. Natomiast alkohole cukrowe uważane są za platformy chemiczne z potencjałem zastąpienia surowców petrochemicznych w przyszłości. Są one uzyskiwane poprzez katalityczną redukcję monosacharydów, przy czym typowo stosuje się katalizatory niklowe typu Raneya. Choć są to wytrzymałe i niedrogie katalizatory, jednakże ich stosowanie generuje problemy takie jak, wmywanie metali, szczególnie gdy są używane w obecności fazy wodnej. Powoduje to zanieczyszczenie produktu co wiąże się z kosztownym procesem jego oczyszczania, aby mógł spełnić normy dotyczące zastosowań spożywczych i farmaceutycznych¹²². W porównaniu z celulozą, cukry oraz alkohole cukrowe są bardziej dogodnymi surowcami do reakcji hydrogenolizy, ponieważ

tworzą klarowne roztwory wodne lub organiczne, co daje możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły, czyniąc proces bardziej wydajnym^{123,124}.

3.3.3.1 Otrzymanie 1,2-propanodiolu z celulozy

W celu przeprowadzenia reakcji hydrogenolizy celulozy, konieczny jest etap depolimeryzacji. Może być on przeprowadzony poprzez obróbkę kwasami, zasadami, enzymami, cieczami jonowymi lub przez pirolizę¹²⁵. Wysoki stopień rozpuszczalności celulozy w roztworze alkalicznym wynika ze zdolności jonów hydroksylowych do oddziaływania z wieloma grupami hydroksylowymi celulozy. Ten proces generuje monosacharydy, takie jak glukoza, ksyluloza (3R,4S,5S)-oksan-2,3,4,5-tetraol (arabinoza) lub (3S,4R,5R)-2-(hydroksymetylo)oksan-2,3,4,5-tetraol (fruktoza). Mechanizm powstawania 1,2-propanodiolu w reakcji hydrogenolizy pochodnych celulozy zależy od użytego surowca. Jednakże w większości przypadków jest on podobny ze względu na podobieństwo strukturalne surowców. Składa się między innymi z procesów izomeryzacji, retrosyntezy aldolowej, uwodornienia, dehydrogenacji, dehydratacji. W przypadku celulozy, ze względu na to, że jest to polisacharyd, pierwszym krokiem jest konwersja (hydroliza kwasowa) wiązania β -1,4-glikozydowego, zwykle w obecności kwasu (np. kwasu siarkowego(VI)), co prowadzi między innymi do otrzymania glukozy. Hydrogenoliza tego typu surowców jest procesem wieloetapowym, który zmniejsza selektywność 1,2-propanodiolu ze względu na niską stabilność produktów pośrednich i obecność wielu aktywnych związków chemicznych w środowisku reakcji. Wśród nich możemy wyróżnić (2S,3R,4R,5R)-heksano-1,2,3,4,5,6-heksaol (sorbitol), (2R,3R,4R,5R)-heksano-1,2,3,4,5,6-heksaol (mannitol), 1,2-etanodiol, (2R,3S)-butano-1,2,3,4-tetraol (erytrytol), hydroksymetylofuran, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 2,5-heksanodiol, 1,4-butanodiol, kwas mlekowy, glicerynę i inne¹²⁶⁻¹²⁸. Do efektywnej hydrogenolizy celulozy lub jej pochodnych wymagany jest katalizator dwufunkcyjny. Tabela 5 przedstawia katalizatory badane w ostatnich latach.

Tabela 5 Katalizatory stosowane w procesie hydrogenolizy celulozy

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp [°C]	P [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. 1,2PG [%]	Lit.
Ni-Ru/[Bmim]PF ₆	katalizator zawiesinowy	1,3% mas. alkaliczny roztwór celulozy	160	5	5	67,2	27,6	125
Fe ₃ O ₄ SiO ₂ /10%Ru-10%WO _x	katalizator zawiesinowy	0,5 g celuloza	215	5	2	89,3	17,8	129
Ru,Fe ₃ O ₄ /HPS	katalizator zawiesinowy	1,3% mas. wodny roztwór celulozy + Ca(OH) ₂	255	6	0,8	100,0	20,2	130
Ni-W/β + ZnO	katalizator zawiesinowy	0,5 g celulozy w 50 ml wody	280	6	4	100,0	35,8	131
Pt/Al ₂ O ₃ + SnO _x /Al ₂ O ₃	katalizator zawiesinowy	1,0 g celulozy w 50 ml wody	200	6	0,5	19,2	16,3	132

Jako katalizatory w procesie hydrogenolizy celulozy stosowane są podobnie jak w przypadku glicerolu, katalizatory oparte o metale szlachetne oraz metale przejściowe. Jednak w przypadku celulozy ważnym aspektem są etapy depolimeryzacji oraz izomeryzacja glukozy, których wydajność można zwiększyć stosując katalizatory posiadające właściwości bardziej kwasowe. W tym celu dodawane są podczas preparatyki promotory w postaci metali lub tlenków metali, (pochodne wolframu, pochodne cyny, cynk) lub stosuje się bardziej kwasowe nośniki (np. zeolity). Jedną z ciekawych propozycji katalizatora jest zastosowanie cząstek magnetycznych jako nośnika fazy aktywnej w celu łatwiejszego oddzielenia mieszaniny reakcyjnej, natomiast charakteryzują się one niską selektywnością¹³³. Innym badanym rozwiązaniem był nośnik poliuretanowy, który zapewniał dobrą separację od mieszaniny po reakcji oraz wysoce rozwiniętą powierzchnię katalityczną, niestety proces cechował się zbyt niską wydajnością (poniżej 20%) 1,2-propanodiolu. Bezpośrednie przetwarzanie celulozy do wysokocennych produktów z wysoką wydajnością wydaje się być na chwilę obecną praktycznie niemożliwe jednak ze względu na potencjał ekonomicznym trwają badania w tym zakresie¹³⁴. W większości przypadków wydajności 1,2-propanodiolu były niezadowalające, ponadto reakcje były prowadzone przy niskim stężeniu surowca (Tabela 5). Najlepsza selektywność 35,8%, została osiągnięta dla katalizatora Ni-W/ β + ZnO, co jest na chwilę obecną niezadowalającym wynikiem, dlatego aktualne badania prowadzone na świecie skupiają się na doborze katalizatora do tego procesu.

3.3.3.2 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z sorbitolu

Sorbitol jest stosowany w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym oraz jako surowiec do produkcji witaminy C, kwasu mlekowego oraz 1,4-sorbitanu¹³⁵. Otrzymuje się go poprzez uwodornienie glukozy z hydrolizy celulozy przy użyciu katalizatora niklowego Raneya¹³⁶. Według Guminy i innych szacowana światowa produkcja sorbitolu wynosi 2,3 Mt/rok¹³⁷. W reakcji hydrogenolizy D-sorbitolu powstają alkohole, takie jak 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, glicerol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol jak również kwas mlekowy, metanol, etanol, heksanodiol, mannitol, erytrytol i sorbitan. Stosowane są katalizatory bifunkcyjne, które posiadają centrum kwasowe lub zasadowe oraz centrum metaliczne, jak w przypadku hydrogenolizy gliceryny. Stosowane katalizatory opierają się na metalach szlachetnych Pt, Ru oraz metalach przejściowych Cu, Ni. Jednak miedź jest najczęstszą fazą aktywną, ponieważ katalizatory na bazie niklu mają tendencję do nadmiernego rozkładu wiązań węgiel-węgiel, co prowadzi do dużej ilości produktów gazowych. Faza aktywna jest najczęściej osadzona na

tlenku krzemu oraz tlenku glinu. Ostatnie badania skupiają się na wpływie promotorów na aktywność i selektywność katalizatorów hydrogenolizy. Promotory powinni należeć do grupy zasad Brönsteda i/lub Lewisa, a ich dodatek korzystnie wpływać na selektywność procesu hydrogenolizy. Kluczowym elementem jest odpowiedni synergizm między fazą aktywną a promotorami lub dodatkami. Wśród promotorów najczęściej stosowane są Ce i B. Ich celem jest ułatwienie dyspersji miedzi i poprawa stabilności katalizatorów hydrogenolizy. Ponadto bor hamuje agregację cząstek miedzi podczas procesu kalcynacji¹³⁸. Dodatek tlenków zasadowych lub wodorotlenków, takich jak MgO, CaO lub NaOH, do surowca poprawia właściwości katalizatora¹²⁷. Jednakże, ich obecność może promować nadmierną hydrolizę. Stosowane katalizatory przedstawiono w Tabeli 6.

Nowe trendy w procesie hydrogenolizy sorbitolu mają na celu wyeliminowanie dodatkowej zasady z roztworu surowcowego. Osiągnięto maksymalną selektywność na poziomie 46%. Zarówno metale szlachetne jak i przejściowe, głównie miedź, były używane w procesach hydrogenolizy wymienionych w Tabeli 6. W większości przypadków faza aktywna jest nanoszona na nośnik poprzez proces impregnacji w różnych wariantach tej metody. W swoim artykule Yang stwierdza, że zastosowanie tej metody powoduje nierównomierne, powierzchniowe nałożenie fazy aktywnej na nośnik katalizatora, co prowadzi do jego niestabilnej pracy i znacznego skrócenia czasu pracy złoża katalitycznego¹³⁹. Ponadto obecność wody stanowi istotny problemem powodując mechaniczny rozpad katalizatorów i wymywanie metali, zwłaszcza przy zastosowaniu wysoce rozcieńczonego surowca.

Tabela 6 Katalizatory stosowane w procesie hydrogenolizy sorbitolu

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp. [°C]	p [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. 1,2PG [%]	Lit.
Ni/MC-1/1-550	katalizator zawiesinowy	9% mas. wodny roztwór sorbitolu + 0,5g CaO	220	6	4	94	11,2	139
Cu/CaO-Al ₂ O ₃	katalizator zawiesinowy	sorbitol	230	7	6	98,1	46,1	140
M-10Ni ₂ CeAl	katalizator zawiesinowy	30% mas. wodny roztwór sorbitolu + Ca(OH) ₂	220	4	8	62,3	37,7	141
10Ni80Cu-SiO ₂	katalizator zawiesinowy	10% mas. wodny roztwór sorbitolu	160	6	2	94,4	31,6	142
Ru/Al ₂ O ₃	katalizator zawiesinowy	10% mas. wodny roztwór sorbitolu	200	4	1	30	13,5	143

3.3.3.3 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z glukozy

Glukoza należy do grupy monosacharydów i może być otrzymywana poprzez kwasową lub enzymatyczną hydrolizę biomasy lignocelulozowej¹²³. Stanowi ona dogodny surowiec do produkcji związków takich jak D-sorbitol, alkohol furfuralowy i hydroksy-metylo-furfural. Ponadto jest używana, podobnie jak inne sacharydy, w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym.

Hydrogenoliza glukozy do 1,2-propanodiolu w warunkach hydrotermalnych (tj. wykorzystując reakcje chemiczne zachodzące w roztworach wodnych w podwyższonych temperaturach i pod zwiększonym ciśnieniem) składa się z dwóch etapów. Pierwszym z nich jest izomeryzacja glukozy do fruktozy na centrach kwasowych i/lub zasadowych Lewisa, drugi etap obejmuje reakcję kondensacji retro-aldolowej fruktozy do aldehydu glicerynowego i dihydroksyacetonu, a następnie odwodnienie i uwodornienie na centrach metalicznych i kwasowych. Jednak glukoza może również ulegać kondensacji retro-aldolowej, tworząc aldehyd glikolowy i erytrozę, które mogą być uwodornione do 1,2-etanodiolu oraz erytrytolu¹⁴⁴. Stosowane są zarówno katalizatory zawierające jako fazę aktywną metale przejściowe jak i metale szlachetne. Yazdani i inni doszli do wniosku, że katalizatory Ni/C i Ru/C katalizują tworzenie większej ilości 1,2-etanodiolu, podczas gdy katalizatory Cu/C i Pd/C są bardziej selektywne dla 1,2-propanodiolu, co czyni je preferowanymi w reakcji hydrogenolizy glukozy¹⁴⁵. Badania skupiają się na wpływie promotorów z zakresu metali ziem rzadkich oraz doboru nośnika. Stosuje się nośniki takie jak węgiel aktywny, tlenek krzemu, tlenek glinu czy tlenek cyrkonu. Stosowane są zatem nośniki posiadające na swojej powierzchni centra kwasowe co może sprzyjać izomeryzacji glukozy do fruktozy. W przypadku hydrogenolizy glukozy dodatek NaOH i Ca(OH)₂ może prowadzić do zmniejszenia selektywności z powodu promowania rozkładu wiązań węgiel-węgiel.

Na podstawie Tabeli 7 można stwierdzić, że najlepsza selektywność (92%) w procesie hydrogenolizy glukozy została osiągnięta dla katalizatora 5%Ru3%Sn/AC, ale przy niskiej konwersji równej 27,1%. Ostatnie badania skupiały się na opracowywaniu katalizatorów zdolnych do działania w układzie przepływowym, szczególnie w trójfazowym reaktorze z heterogenicznym stałym katalizatorem. Rozwój tego typu technologii jest korzystny z punktu widzenia praktyki przemysłowej, ponieważ praca w układzie przepływowym jest bardziej wydajna.

Tabela 7 Katalizatory stosowane w procesie hydrogenolizy glukozy

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp [°C]	p [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. 1,2PG [%]	Lit.
10% Ni/10% La ₂ O ₃ /ZrO	katalizator zawiesinowy	10% mas. wodny roztwór glukozy	220	4	4	94,2	28,4	126
10%Ce-8%Cu/γ-Al ₂ O ₃	katalizator stacjonarny	5% mas. wodny roztwór glukozy	200	4	6	100	60,5	128
Pd/Fe ₃ O ₄	katalizator zawiesinowy	4 % mas. wodny roztwór glukozy	210	0,5	24	100	22	137
5%Ru3%Sn/AC	katalizator stacjonarny	10% mas. wodny roztwór glukozy	244	5	-	27,1	92	146
1CuB/Al ₂ O ₃	katalizator stacjonarny	5% mas. wodny roztwór glukozy	180	4	-	96,6	49,5	147
Cu/γ-Al ₂ O ₃	katalizator stacjonarny	5% mas. wodny roztwór glukozy	180	4	-	99,4	58	148

3.3.3.4 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z ksylitolu

Potencjalnym surowcem do hydrogenolizy jest także ksylitol, który jest również produkowany poprzez katalityczną redukcję ksylozy w trójfazowym reaktorze stacjonarnym lub poprzez uwodornienie hemicelulozy. Znajduje on zastosowanie w przemyśle spożywczym jako słodzik i inhibitor wzrostu bakterii w żywności¹⁴⁹. Jest także używany w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym jako substancja słodząca, stabilizator, emulgator, zagęstnik oraz jako substrat do produkcji żywic syntetycznych^{150,151}.

W ramach procesu hydrogenolizy, ksylitol ulega dehydrogenacji ksylozy. Następnie ksyloza może podlegać trzem ścieżkom reakcji. W ramach pierwszej ksyloza może przekształcić się w treitol poprzez rozszczepienie końcowego wiązania węgiel-węgiel w wyniku reakcji dekarbonylacji. Ksyloza może być również przekształcona w arabitol poprzez reakcję enolizacji. Natomiast pożądana ścieżka to reakcja retro-aldolowa. Wytworzony 2,3-dihydroksypropanal jest uwodorniony lub odwadniany do gliceryny i/lub aldehydu pirogronowego, który jest uwodorniany do 1,2-PDO lub kwasu mlekowego w wyniku reakcji dysproporcjonowania¹⁵². Stosowane są podobne typy katalizatorów jak w przypadku innych alkoholi cukrowych. Katalizatory oparte o metale szlachetne wykazują dobrą aktywność sprzyjającą rozszczepieniu wiązania węgiel-węgiel podczas hydrogenolizy ksylitolu. Jednak prowadzi to do powstawania produktów ubocznych, takich jak między innymi kwas mlekowy czy metan. Natomiast katalizatory oparte o metale przejściowe wykazują dobrą chemoselektywność w rozszczepianiu wiązań węgiel-tlen. W porównaniu z katalizatorami opartymi o metale szlachetne aktywność katalizatorów opartych na Ni w rozszczepianiu wiązań węgiel-węgiel jest niska, ale wyższa niż katalizatorów opartych na Cu. Dodanie zasady do układów reakcyjnych może sprzyjać reakcjom retro-aldolowym, które są kluczowe dla wysokiej wydajności glikoli. Jednakże, prowadzi to do niepotrzebnych etapów separacji w celu neutralizacji i oczyszczania. Stosowane katalizatory zostały przedstawione w Tabeli 8. Większość katalizatorów charakteryzuje się wysoką aktywnością ale niską (poniżej 35%) selektywnością, zwłaszcza, że stosowane jest niskie stężenie surowca. Istotnym trendem w hydrogenolizie ksylitolu jest wyeliminowanie zasady ze strumienia surowca, poprzez dobór odpowiedniego nośnika oraz promotorów.

Tabela 8 Katalizatory stosowane w procesie hydrogenolizy sorbitolu

Katalizator	Rodzaj katalizatora	Surowiec	Temp [°C]	p [MPa]	t [h]	Konw. [%]	Sel. 1,2PG [%]	Lit.
Pt-Cu-Ni-ZrO ₂	katalizator zawiesinowy	2% mas. wodny roztwór ksylitolu	245	4	3	82,4	29,3	153
Ru-(Mn-Al)O _x	katalizator zawiesinowy	10 mas. wodny roztwór ksylitolu	200	6	30	80	25	154
Cu-Ni-ZrO ₂	katalizator zawiesinowy	2 mas. wodny roztwór ksylitolu	245	4	3	97	35	155
8% Ni/meso-Ce-TiO ₂	katalizator zawiesinowy	13 mas. wodny roztwór ksylitolu	240	5	4	74,5	14,9	156
30 %Cu-SiO ₂	katalizator zawiesinowy	10 mas. wodny roztwór ksylitolu + Ca(OH) ₂	200	6	2	30	17,9	157

3.3.3.5 Otrzymywanie 1,2-propanodiolu z pochodnych celulozy - przegląd patentowy

Porównanie literatury naukowej i patentowej pokazuje, że ta ostatnia jest bardziej skoncentrowana na rodzaju surowca, dodatku zasady oraz pracy w układzie przepływowym zamiast okresowego. Jediną skomercjalizowaną technologią wykorzystującą w swoim strumieniu alkohol cukrowy (D-sorbitol) na skalę przemysłową jest technologia ADM, która wykorzystuje mieszaninę D-sorbitol-glicerol do produkcji 1,2-propanodiolu. W ostatnich latach badano również hydrogenolizę innych pochodnych celulozy takich jak glukoza lub fruktoza. Są to procesy ciągłe w układzie przepływowym z reaktorem trójfazowym. W przypadku hydrogenolizy fruktozy oraz glukozy proces przeprowadza się w temperaturze 150-200°C i przy ciśnieniu wodoru 10-14 MPa. Stosowano katalizator z rutenowo-miedziowo-siarkową fazą aktywną na nośniku węglowym. Obciążenie katalizatora wynosiło od 0,5 do 1,0 h⁻¹. Badania nad technologią uzyskiwania 1,2-propanodiolu w procesie hydrogenolizy cukrów i ich pochodnych są prowadzone intensywnie w Chinach i Stanach Zjednoczonych. Jednak w porównaniu z procesem otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu liczba patentów jest znacznie mniejsza. Rozwiązania podsumowane w Tabeli 9 mają kilka wspólnych cech i znacząco różnią się od tych publikowanych ostatnio w czasopismach naukowych. Przed wszystkim opatentowane rozwiązania opierają się na katalizatorach stacjonarnych, mogących pracować w sposób ciągły. Inną różnicą jest surowiec, szczególnie jego stężenie, co prowadzi do lepszego wykorzystania aparatury. Amerykański patent firmy Biochemtex przedstawia wieloetapowy proces, w którym surowcem jest wodny roztwór cukru uzyskany z lignocelulozy. Proces składa się z trzech etapów uwodornienia, hydrogenolizy i reformingu gliceryny w celu uzyskania wodoru używanego w etapach 1 i 2. To rozwiązanie pozwala uzyskać 1,2-propanodiol z 100% odnawialnych surowców¹⁵⁸. Rozwiązania proponowane w patentach mają podobne parametry procesowe tj., temperatura w zakresie 190-250°C i ciśnienie wodoru 4-16 MPa. W większości przypadków stosuje się KOH, NaOH lub Ca(OH)₂ w celu poprawy selektywności katalizatora. Reakcję hydrogenolizy należy prowadzić w zakresie pH od 10 do 12. Kwasy, zwłaszcza kwas mlekowy, mogą być tworzone podczas hydrogenolizy. W miarę postępu reakcji pH zbliża się do wartości neutralnej, co zmniejsza selektywność 1,2-propanodiolu. Interesujące rozwiązanie w tym zakresie zostało zaproponowane przez Uniwersytet Stanu Michigan, który wprowadza zasadę w osobnym węźle, który również jest zaprojektowany do prowadzenia procesu przy stałym pH, minimalizując tym samym liczbę produktów ubocznych. Przedstawione rozwiązania wprowadzają możliwość zastąpienia ropy

naftowej, która jest surowcem do produkcji 1,2-propanodiolu, cukrami (fruktoza,glukoza) i alkoholami cukrowymi (D-sorbitol, ksylitol). Jednak większość z nich nie została jeszcze skomercjalizowana. Głównym problemem jest niewystarczająca wydajność uzyskanego produktu oraz problemy z jego oczyszczaniem z szerokiej gamy produktów ubocznych. Ponadto korzystne byłoby wyeliminowanie dodatkowej zasady, ponieważ jej separacja od produktu jest kosztowna, dlatego badania naukowe skupiają się na eliminacji tych niedoskonałości technologicznych.

W przypadku analizy ekonomicznej procesów hydrogenolizy celulozy i jej pochodnych, należy zwrócić szczególną uwagę na ceny surowców. Zakładając, że aparatura powinna być podobna do tej dla procesu hydrogenolizy gliceryny z wyjątkiem jednostki oczyszczania różnice będą dotyczyć surowców i ich rozcieńczenia, a co za tym idzie, strumieni i aspektów energetycznych, a także oczyszczania produktu. Ze względu na niską selektywność koszty uzyskania wysokiej czystości 99,5% 1,2-propandiolu będą wyższe niż w przypadku hydrogenolizy gliceryny. Cena gliceryny i sorbitolu na rynku azjatyckim w 2022 roku wynosiła odpowiednio 0,55-0,73 USD/kg¹⁵⁹ i 2 USD/kg¹⁶⁰, podczas gdy cena glukozy mieściła się w przedziale od 0,56 do 0,58 USD/kg¹⁶¹. Oznacza to, że tylko glukoza może konkurować cenowo z glicerolem, ale w chwili obecnej proces ten znajduje się na niskim poziomie gotowości technologicznej i nie może być wprowadzony na skalę przemysłową. Wydają się, że obecne badania powinny skupić się na syntezie nowych katalizatorów w celu poprawy selektywności umożliwiającej wprowadzenie tej technologii w warunkach przemysłowych. Choć sorbitol jest najdroższym surowcem, nie przeszkodziło to ADM w skomercjalizowaniu w 2010 roku procesu opartego na glicerynie i sorbitolu¹⁶². Dlatego skupienie się tylko na cenie rynkowej surowców i zużyciu energii może być niewystarczające do oceny potencjału ekonomicznego danego procesu bez uwzględnienia lokalnych uwarunkowań i dogłębnej analizy ekonomicznej konkretnego przedsiębiorstwa i jego lokalnych warunków.

Tabela 9 Opatentowane procesy uzyskiwania 1,2-propanodiolu z celulozy lub alkoholi cukrowych

Nazwa firmy	Katalizator	Surowiec	Faza	Temp. [°C]	p [MPa]	Parametry technolog.	Lit.
BIOCHEMTEX SPA	2% Ru/C Johnson Matthey wytłoczki rodzaj 642	25% mas. wodny roztwór sorbitolu 0,5% mas NaOH	wodna	210	8	Konw. 85% Sel. 31%	158
SHELL OIL COMPANY	Cu/Zn/La + wglan sodu	1% mas. wodny roztwór sorbitolu	wodna	220	9.1	MPG, 45%mas.	163
UNIV MICHIGAN STATE	Ru/węgiel CTC- 120	25% mas. wodny roztwór sorbitolu + NaOH	wodna	231	8.3	Konw. 79% Sel. 67%	164
WERPY TODD A.	Ru/Ni/węgiel CTC	20% mas. wodny roztwór ksylitolu + 1% zasady	wodna	200	8.3	Konw. 94.% Sel. 30%	165
CLARIANT	Ni/Cu/Cr-Zr tleneki	25% mas. wodny roztwór sorbitolu + NaOH	wodna	210	12	Konw. 97% Sel. 45%	166

3.3.4. Metody biotechnologiczne otrzymywania 1,2-propanodiolu

Trzecia ścieżka syntezy 1,2-propanodiolu opiera się na metodach biotechnologicznych, które wykorzystują mikroorganizmy. Metody biologiczne, ze względu na szeroki zakres związków zawartych w biomacie, znajdują coraz więcej zastosowań przemysłowych. Procesy te obejmują produkcję biopaliw (etanolu, butanolu), farmaceutyków, kwasu mlekowego czy kwasu jabłkowego^{167,168}. Ponadto wykorzystanie mikroorganizmów umożliwia rozróżnienie 1,2-propanodiolu R lub S, przeciwnie do mieszaniny racemicznej 1,2-propanodiolu otrzymywanej w tradycyjnych procesach. Obserwowana stereoselektywność zwiększa potencjał wykorzystania tego produktu w przemyśle farmaceutycznym. 1,2-propanodiol R lub S jest około 200-krotnie bardziej wartościowy w porównaniu do mieszaniny racemicznej. Istnieją dwie biotechnologiczne drogi syntezy 1,2-propanodiolu, w zależności od użytego surowca. Pierwsza jest oparta o cukry, a druga o użycie glicerolu. W przypadku biotechnologicznej transformacji cukrów, używa się naturalnych szczepów bakterii takich jak *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, *Corynebacterium glutamicum* lub *Lentilactobacillus*. Grzyby należące do rodzin *Yamadazyma* i *Debaryomyces* również posiadają zdolność wytwarzania 1,2-propanodiolu. W zależności od użytego cukru, tworzą się różne enancjomery. Forma S 1,2-propanodiolu tworzy się z L-fruktozy i L-ramnozy, podczas gdy forma R tworzy się z glukozy i ksylozy¹⁶⁹. Biotechnologiczny mechanizm produkcji 1,2-propanodiolu różni się w zależności od użytych mikroorganizmów. Jeden z proponowanych mechanizmów zakłada, że odpowiedni cukier jest fosforylowany, a następnie rozkłada się przez aldolazę do dihydroksyacetonofosforanu i aldehydu mlekowego. Aldehyd mlekowy jest redukowany do 1,2-propanodiolu. Alternatywnie z glukozy powstaje metyloglikoksal jako produkt pośredni¹⁷⁰. Produktami ubocznymi w tym procesie są dihydroksyacetonofosforan i aldehyd mlekowy. W przypadku biotechnologicznego procesu opartego na glicerynie w pierwszej kolejności powstaje dihydroksyacetone, który następnie jest fosforylowany do dihydroksyacetonofosforanu i przekształcany w 1,2-propanodiol¹⁷¹. Warunki procesów fermentacyjnych różnią się w zależności od grupy mikroorganizmów. Bakterie wymagają fermentacji w warunkach beztlenowych, podczas gdy grzyby potrzebują fermentacji w warunkach tlenowych. Główną przeszkodą w naturalnej drodze uzyskiwania 1,2-propanodiolu z cukrów jest cytotoksyczność spowodowana przez metyloglikoksal. Może on reagować z centrami nukleofilowymi makrocząsteczek takich jak DNA, RNA i białka, powodując śmierć komórkową. Metyloglikoksal występuje w stężeniach submikromolowych. Aby poprawić wydajność procesu, konieczne jest genetyczne modyfikowanie

mikroorganizmów (Tabela 10). Te zmiany w ścieżce biotechnologicznej mogą wyeliminować toksyczny metyloglikoksal¹⁷². Inżynieria metaboliczna mikroorganizmów obejmuje nadekspresję genu syntezy metyloglikoksalu *E. coli* (*mgsA*), dehydrogenazy glicerynowej (*gldA*) i reduktazy aldehydowej (*yqhD*), co skutkuje poprawą wydajności produkcji 1,2-propanodiolu. Pomimo wysokiej wartości czystych enancjomerycznych związków, biotechnologiczna synteza 1,2-propanodiolu za pomocą mikroorganizmów nie została jeszcze osiągnięta na poziomie przemysłowym. Fakt ten wynika z niewystarczającego zrozumienia bardzo złożonego metabolizmu mikroorganizmów, trudnych warunków hodowli i niskich wydajności. Obserwuje się znaczący spadek zainteresowania produkcją 1,2-propanodiolu przy użyciu naturalnych mikroorganizmów, co ma odzwierciedlenie w liczbie publikacji i patentów w ostatnich latach. Najnowsze trendy obejmują głównie modyfikację genetyczną bakterii *E. coli*. Jednakże, ze względu na osiągnięte wyniki, nie ma perspektyw wprowadzenia tego typu technologii w najbliższej przyszłości. W chwili obecnej procesy biotechnologiczne prowadzące do uzyskania 1,2-propanodiolu nie są ekonomicznie konkurencyjne w porównaniu z tradycyjnymi procesami.

Tabela 10 Mikroorganizmy wykorzystywane w procesie biotechnologicznym uzyskały 1,2-propanodiol

Nazwa szczepu	Rodzaj produktu	Surowiec	t [h]	Wydajność [g/l]	Lit.
<i>E. coli host</i>	R-1,2-propanodiol	Glukoza	24	17,3	172
<i>L. lactis LL1</i>	R-1,2-propanodiol	1% mas. wodny roztwór glukozy	72	0,73	173
<i>E. coli EC_4</i>	R-1,2-propanodiol	1% mas. wodny roztwór glukozy	96	0,013	174
<i>E. coli</i> FMJ39 strain/ <i>ldhA9, pflB1</i> mutation	R-1,2-propanodiol	Glicerol:glukoza (1:1 mas.)	96	0,00021	175
<i>E. coli</i> AG1 pNEA10	R,S-1,2- propanodiol	15 g/l wodny roztwór glukozy	36	100	176
<i>E. coli</i> MG1655	R,S-1,2- propanodiol	10 g/l wodny roztwór glicerolu	24	28,63	177

4. Omówienie wyników

Analiza danych literaturowych wykazała, że obecnie stosowane technologie otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu posiadają pewne ograniczenia. Należą do nich przede wszystkim selektywność katalizatora, która wiąże się z drogim oczyszczaniem końcowego produktu oraz stosowanie katalizatorów miedziowo-chromowych, które negatywnie wpływają na środowisko poprzez swoją wysoką toksyczność. W związku z tym trwają badania nad opracowaniem nowego typu katalizatora do procesu hydrogenolizy glicerolu. Z tego powodu zdecydowałem się na przeprowadzenie badań dotyczących preparatyki katalizatora domieszkowanego stosowanego w układzie trójfazowym, który spełniałby następujące kryteria:

- Selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu wynosząca minimum 90%
- Konwersja glicerolu wynosząca minimum 75%
- Stabilność pracy katalizatora wynosząca minimum 1000 godzin

Tak jak omówiłem w rozdziale 3.3.2. fazą aktywną stosowaną w katalizatorach do procesu hydrogenolizy jest miedź, ze względu na wysokie powinowactwo do rozszczepienia wiązania węgiel-tlen. Z tego powodu zdecydowałem się na syntezę katalizatorów miedziowych, w których prekursor miedzi i substancje pomocnicze zostały bezpośrednio zmieszane z nośnikiem, tworząc pastę pre-katalizatora, która została następnie wytłoczona.

Prace rozpocząłem od opracowania ogólnej metodyki preparatyki katalizatorów, a następnie przeszedłem do zbadania wpływu szeregu parametrów na właściwości katalityczne. Były to rodzaj użytego pseudoboehmitu, środki żelujące, rodzaje i ilości promotorów, rodzaj i ilość prekursora miedzi, a także dodatek substancji organicznych i ich ilości. W ten sposób mogłem stopniowo udoskonalać katalizator oraz zdobyć fundamentalną wiedzę dotyczącą mechanizmu jego działania.

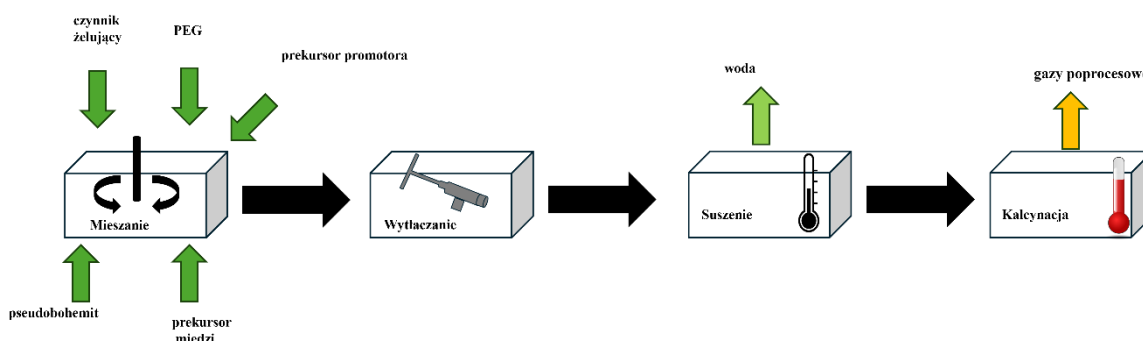
W ramach pracy doktorskiej otrzymałem serię heterogenicznych katalizatorów miedziowych opartych na nośniku z pseudoboehmitem. Katalizatory zostały przygotowane metodą bezpośredniego domieszkowania prekursora fazy aktywnej oraz, ewentualnie, prekursora promotora do prekursora nośnika w trakcie jego wytwarzania. Otrzymane katalizatory scharakteryzowałem metodami fizykochemicznymi, takimi jak sorpcja azotu w $-196,15^{\circ}\text{C}$, termoprogramowalna redukcja wodorem (TPR- H_2), chemisorpcja pulsacyjna podtlenkiem azotu, analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia elektronowa sprzężona ze spektroskopią dyspersyjną energii (SEM-EDS), a także

technika atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES).

Wytworzone katalizatory w postaci wytlóczek o średnicy 1,6 mm przetestowano w przepływowych instalacjach uwodornienia wyposażonych w reaktor trójfazowy w różnej skali w procesie hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu. Aktywność i selektywność wytworzonych katalizatorów oceniono na podstawie wydajności produktów za pomocą chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

4.1. Preparatyka katalizatorów do hydrogenolizy

W przemyśle pseudobohmity stosowane są do wytłaczania nośników katalizatora wraz z ewentualnymi promotorami, a fazę aktywną nanosi się np. metodą impregnacji zgodnie z informacjami przedstawionymi w rozdziale 3.1. Natomiast w ramach pracy doktorskiej wykorzystano pseudobohmity stosując metodę bezpośredniego domieszkowania. Jest to prosta metoda preparatyki katalizatora, która pozwala na ilościowe wprowadzenie prekursorów miedzi oraz promotorów w strukturę pseudobohmitu pełniącego rolę nośnika podczas jego wytwarzania. Metoda bezpośredniego domieszkowania może stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych metod współstrącania czy impregnacji, eliminując wady tych technologii takie jak duża ilość odpadów po procesowych. Wykorzystuje ona standardowe operacje jednostkowe stosowane przy komercyjnej produkcji katalizatora takie jak mieszanie, wytłaczanie, suszenie i kalcynację. Na Rysunku 9 przedstawiono schemat preparatyki katalizatorów miedziowych bazujących na pseudobohmicie.

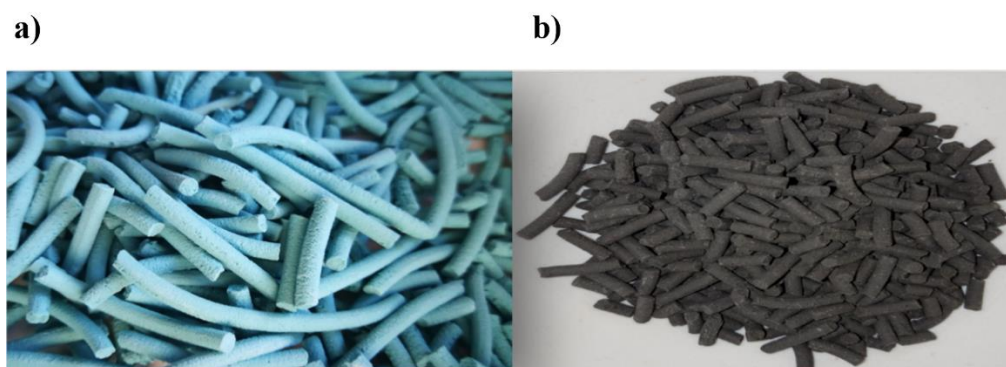


Rysunek 9 Schemat preparatyki katalizatorów miedziowych bazujących na pseudobohmicie

Proces mieszania i wytłaczania wpływa w głównej mierze na właściwości katalityczne katalizatora takie jak powierzchnia właściwa, dyspersja metalu czy właściwości mechaniczne.

W trakcie suszenia z katalizatora zostaje usunięta woda, a parametry tej operacji jednostkowej zostały tak dobrane, aby proces ten zachodził z niską szybkością co ma zminimalizować gwałtowną przemianę fazową wody. Proces ten mógłby spowodować powstanie mikropęknięć w okolicach porów, co z kolei wpływa na osłabianie właściwości katalitycznych i stabilności pracy katalizatora.

W przypadku procesu kalcynacji ma on na celu zwiększyć wytrzymałość mechaniczną katalizatora oraz utrwalić fazę aktywną w strukturze katalizatora. Proces kalcynacji powoduje również przemianę prekursorów miedzi, promotorów oraz pseudobohemitu do formy tlenkowej. Na Rysunku 10 przedstawiono katalizator przed procesem oraz po procesie kalcynacji. W trakcie tego procesu powstają gazy po procesowe zależnie od użytych prekursorów miedzi lub promotorów. Najczęściej są to dwutlenek węgla, tlenki azotu oraz para wodna.



Rysunek 10 Zdjęcia katalizatorów miedziowych: a) przed, b) po procesie kalcynacji

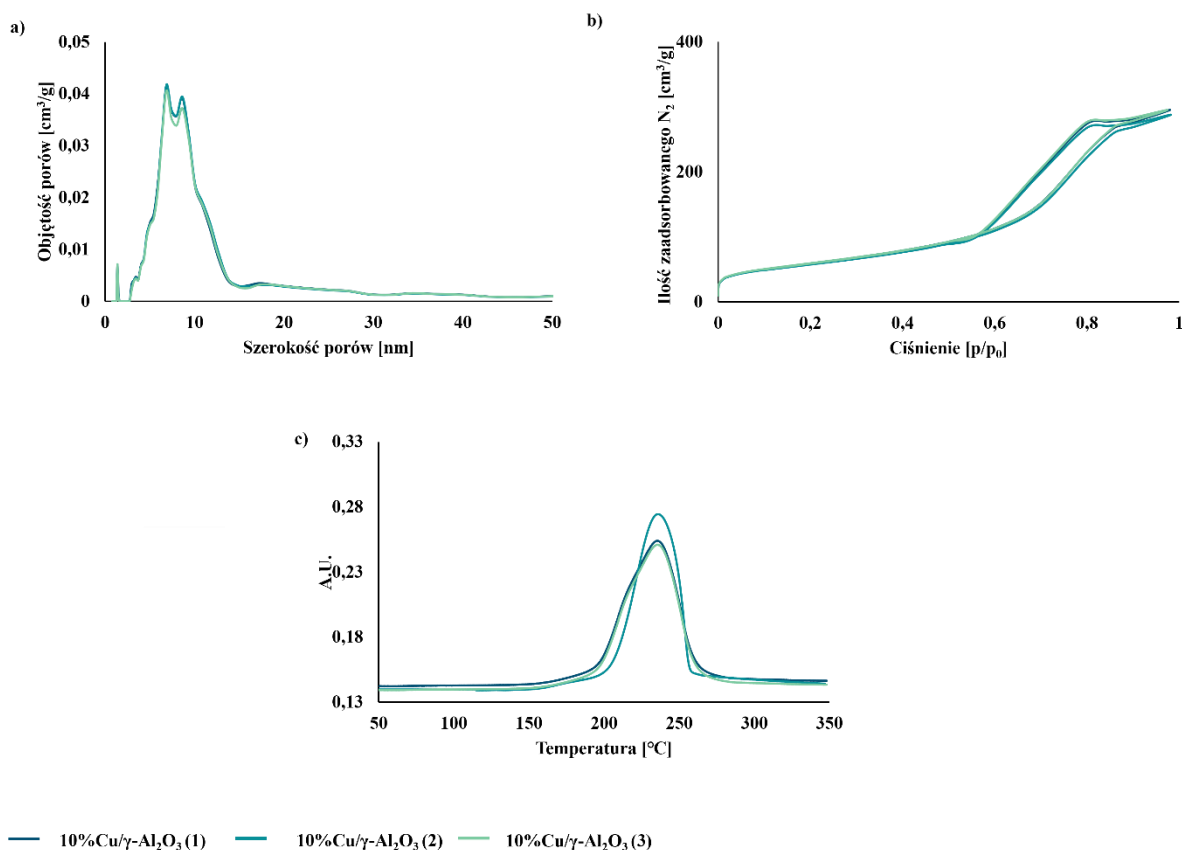
4.2. Powtarzalność metodyki

Jedną z właściwości katalizatora konieczną do jego skomercjalizowania jest powtarzalność metody syntezy. W celu weryfikacji metody bezpośredniego domieszkowania przeprowadzono 3 syntezy katalizatora 10%Cu/ γ -Al₂O₃ i oceniono właściwości fizykochemiczne takie jak powierzchnia właściwa, temperatura redukcji, powierzchnia metalu i jego ilość.

Tabela 11 Właściwości powierzchniowe katalizatora 10%Cu/ γ -Al₂O₃ w trzech różnych szarżach

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _a	L _m	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu/ γ - Al ₂ O ₃ (1)	209,2 ±1,4	0,452 ±0,003	0,0033 ±0,0021	6,5 ±0,1	11,5 ±0,1	11,00	70,92
10%Cu/ γ - Al ₂ O ₃ (2)	208,4 ±2,4	0,45 ±0,05	0,0030 ±0,0012	6,3 ±0,1	11,0 ±0,1	10,86	70,04
10%Cu/ γ - Al ₂ O ₃ (3)	207,6 ±1,6	0,45 ±0,02	0,0030 ±0,0018	6,2 ±0,1	11,0 ±0,1	11,14	71,82

Legenda: S_{BET}- powierzchnia właściwa, V_T- całkowita objętość porów, V_{MIKRO}- objętość mikroporów, L_a- średnia szerokość porów, L_m- mediana szerokości porów, D-dydispersja wyznaczona metodą chemisorpcji pulsacyjnej N₂O, S_{Cu}- powierzchnia aktywna miedzi wyznaczona metodą chemisorpcji pulsacyjnej N₂O



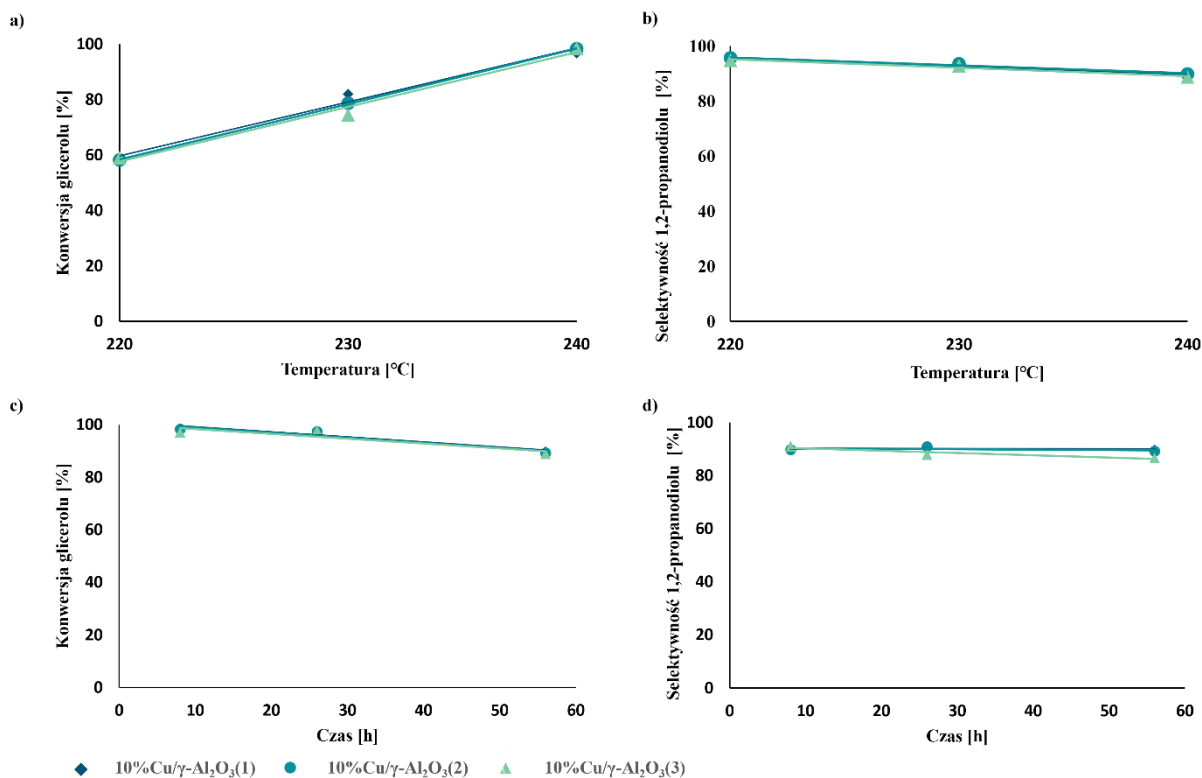
Wykres 1 Adsorpcja azotu w temperaturze -196,15°C : a) rozkład wielkości porów, b) izotermy katalizatorów, c) profile TPR-H₂ katalizatorów 10%Cu/γ-Al₂O₃

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić jedynie niewielkie różnice w porowatości 3 szarż katalizatorów 10%Cu/γ-Al₂O₃. Wszystkie wykazywały charakterystyczny wzór izoterm typu IV z pętlą histerezy H1, wskazujący na strukturę mezoporowatą¹⁷⁸. Krzywa rozkładu wielkości porów zbadana metodą Barrett, Joyner i Halenda (BJH) (Wykres 1a) wskazuje, że rozkłady wielkości porów mieszczą się w zakresie od 2 do 50 nm co potwierdza, że otrzymane katalizatory są materiałami mezoporowatymi.

Profile uzyskane termoprogramowaną redukcją wodorem również są bardzo podobne dla każdej z trzech szarż, co świadczy o podobnej dyspersji miedzi na powierzchni katalizatorów 10%Cu/γ-Al₂O₃. Potwierdziły to również badania chemisorpcji pulsacyjnej przedstawione w Tabeli 11.

Wytworzone trzy szarże katalizatora 10%Cu/γ-Al₂O₃ zostały przetestowane na przepływowej instalacji uwodornień w procesie hydrogenolizy glicerolu. Warunki prowadzenia procesu (T, p, LHSV) dobrano na podstawie przeglądu literaturowego oraz patentowego. Dodatkowo przeprowadzono badania wstępne dotyczące doboru ciśnienia oraz LSHV, które przedstawiono na Wykresie 24 oraz Wykresie 25 w części doświadczalnej (rozdział 7.4). Na

podstawie przeglądu literaturowego oraz badań wstępnych wybrano zakres temperatur 220-240°C, ciśnienie 8MPa oraz LHSV= 0,33 h⁻¹. Wyniki konwersji glicerolu i selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu oraz stabilność pracy katalizatora zostały przedstawione na Wykresie 2.



Wykres 2 Aktywność i selektywność katalizatora 10%Cu/γ-Al₂O₃ w reakcji hydrogenolizy glicerolu przy użyciu trzech szarż katalizatora: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu, c) wpływ czasu na konwersję glicerolu, d) wpływ czasu na selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1

Na podstawie wyników przedstawionych na wykresie 2 można stwierdzić, że wszystkie 3 partie katalizatora charakteryzują się zbliżoną aktywnością oraz selektywnością w kierunku 1,2-propanodiolu. Różnice między konwersją oraz selektywnością pomiędzy trzema partiami wynosiły maksymalnie 1% i nie zależały od temperatury ani od czasu. Niepewność pojedynczego oznaczenia zależała zasadniczo od dokładności analizy GC i wynosiła (0,01-0,1%). Otrzymany produkt ciekły po procesie hydrogenolizy charakteryzował się identycznym składem, co potwierdzono metodą GC-MS dla 3 partii katalizatora. Przykładowy chromatogram otrzymany metodą GC-MS przedstawiono na Rysunku 26 w rozdziale 7.4.1.. Biorąc pod uwagę bardzo dobrą powtarzalność nawet dla różnych partii katalizatora

zdecydowałem wykonywać pojedyncze doświadczenia dla danych warunków oraz nie umieszczać słupków błędów na wykresach ilustrujących selektywność i konwersję ponieważ byłyby one mniejsze niż wielkość stosowanego znacznika.

Na podstawie wyników analiz fizykochemicznych oraz testów przeprowadzonych na przepływowej instalacji uwodornień można stwierdzić, że opracowana metoda preparatyki jest powtarzalna. Dlatego w dalszych pracach badawczych skupiono się na doborze składników katalizatora i ich ilości. Stwierdziłem także, że rozbieżności pomiędzy składem katalizatora wynikającym z proporcji odważanych składników były znikome (0,1-0,5%) do składów oznaczanych metodą ICP gotowych katalizatorów (Tabela 26).

4.3. Wpływ rodzaju pseudobohmitu na aktywność i selektywność katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu

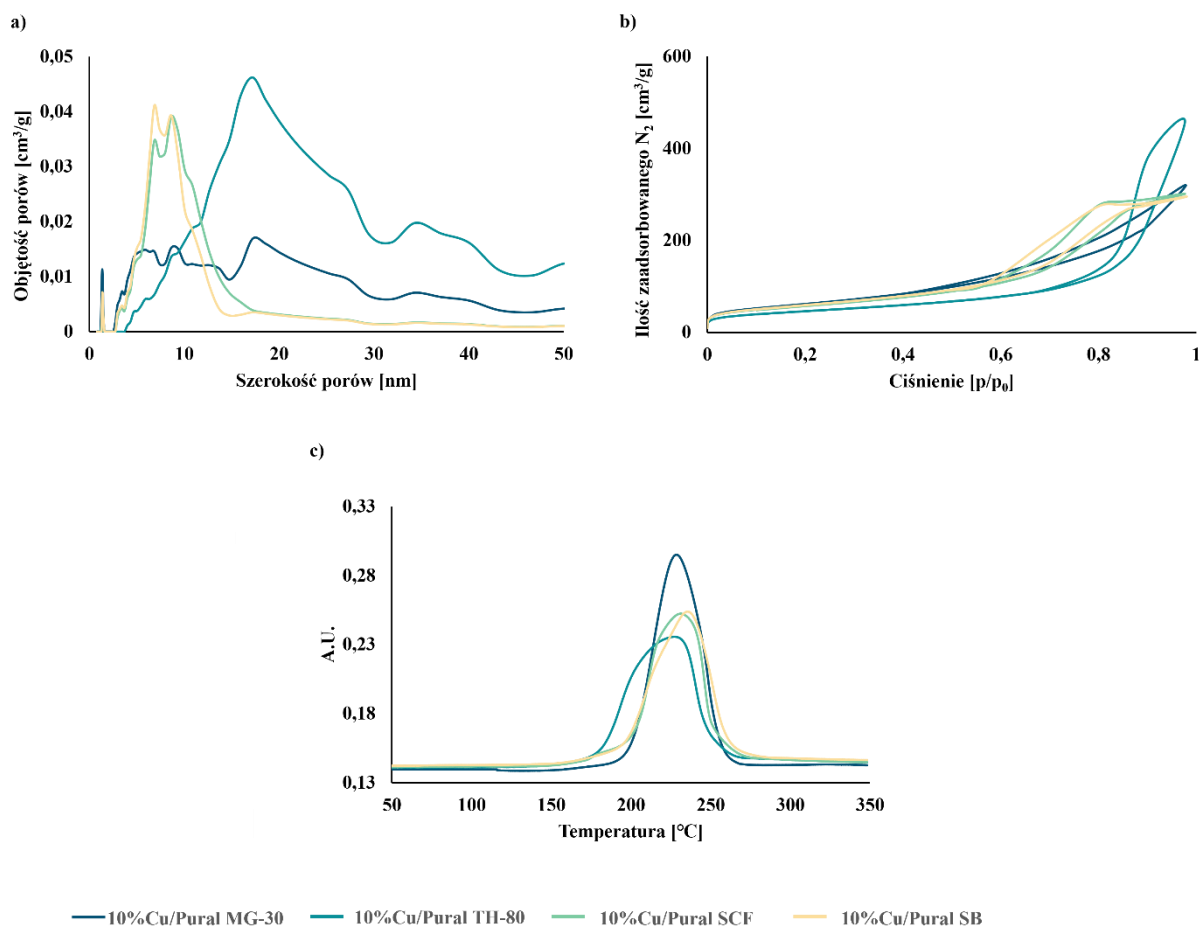
Pseudobohmity są jedną z polimorficznych form tlenku glinu. Są one stosowane między innymi w produktach kosmetycznych, membranach, elektrodach, adsorbentach, katalizatorach, czy jako materiał wzmacniający kompozyty w ceramice¹⁷⁹⁻¹⁸¹. Komercyjne nośniki z serii Pural są wytwarzane metodą alkoholową, co zapewnia brak obecności w ich strukturze soli nieorganicznych, takich jak chlorki, które mogłyby negatywnie wpłynąć na aktywność katalizatorów miedziowych. Katalizatory miedziowe są podatne na dezaktywację wynikającą z procesu migracji powierzchniowej, która jest znacząco przyspieszana przez obecność nawet śladowych ilości chlorków¹⁸². Po kalcynacji w temperaturze 550°C pseudobohmity przekształcają się w formę γ -Al₂O₃. W czasie syntezy wykorzystywano przemysłowo dostępne pseudobohmity z serii Pural firmy Sasol GmBh.: Pural SB, Pural TH-80, Pural SCF i Pural MG-30. Każdy z użytych pseudobohmitów charakteryzował się różną zawartością tlenku glinu, wielkością powierzchni właściwej oraz wielkością kryształitów¹⁸³. Pseudobohmity wraz z 10% mas. wodorotlenku miedzi, ulegały peptyzacji pod wpływem 5% kwasu azotowego(V), co pozwoliło uzyskać pastę pre-katalizatora, którą następnie wytlaczono. Otrzymane wytloczki po procesach suszenia i kalcynacji scharakteryzowano fizykochemicznie. W Tabeli 12 przedstawiono wyniki uzyskane z sorpcji azotu przy -195°C oraz z chemisorpcji pulsacyjnej podtlenkiem azotu.

Tabela 12 Powierzchnia właściwa i właściwości porów katalizatorów miedziowych opartych o różne pseudoboechmity

Katalizator	S_{BET}	V_T	V_{MIKRO}	L_A	L_M	D	S_{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu, Pural MG-30	218,6±2,2	0,501 ±0,006	0,0055 ±0,0045	7,6 ±0,3	13,1 ±0,4	13,28	85,61
10%Cu/Pural TH-80	161,9±1,5	0,71 ±0,09	0,0035 ±0,0021	14,2 ±0,2	21,4 0,1	10,73	69,22
10%Cu/Pural SCF	204,0 ±2,0	0,471 ±0,024	0,0031 ±0,0016	6,8 ±0,1	11,8 ±0,1	13,06	84,16
10%Cu/Pural SB	209,9 ±2,3	0,46 ±0,07	0,00055 ±0,0018	6,3 ±0,1	10,9 ±0,1	11,00	70,92

S_{BET}- powierzchnia właściwa, V_T- całkowita objętość porów, V_{MIKRO}- objętość mikroporów, L_A- średnia szerokość, L_M- mediana szerokości, D-dyspersja metalu uzyskana za pomocą chemisorpcji pulsacyjnej N₂O S_{Cu}- powierzchnia aktywna miedzi wyznaczona metodą chemisorpcji pulsacyjnej N₂O

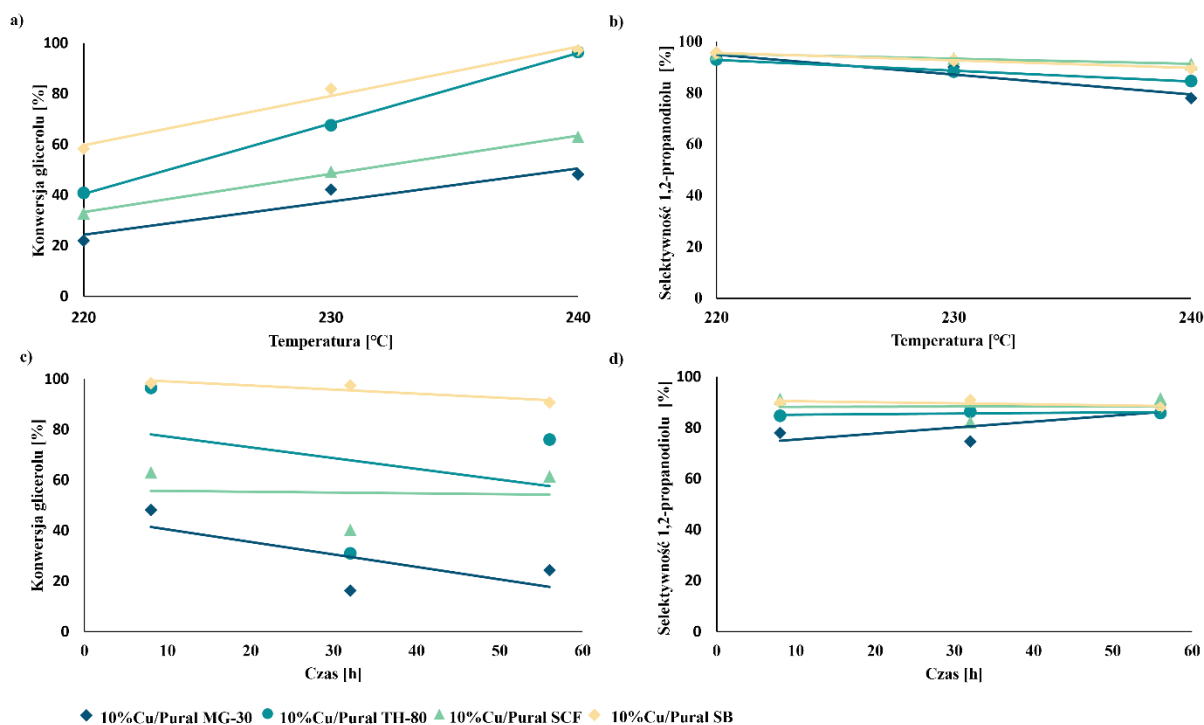
Izotermy dla katalizatorów opartych na pseudoboechmitach serii Pural można zaklasyfikować jako izotermy typu IV z pętlą histerezy H1 (Wykres 3a), co wskazuje na ich mezoporowatą strukturę. Rozkład rozmiarów porów pokazał, że katalizatory Cu/γ-Al₂O₃ mają pory o rozmiarach od 2 do 50 nm. Izotermy katalizatorów opartych o nośniki Pural TH-80 i Pural MG-30 różniły się od pozostałych izoterm, sugerując, że katalizatory posiadają na powierzchni cylindryczne pory z wąskimi lub częściowo zamkniętymi wyjściami. Katalizator oparty o Pural MG-30, który jest domieszkowany magnezem miał mniejszą ilość mezoporów w porównaniu do Pural TH-80. Powierzchnia właściwa katalizatorów 10%Cu/γ-Al₂O₃ zmniejszała się w kolejności Pural MG-30 > Pural SB > Pural SCF > Pural TH-80 (Wykres 3b). Można również zauważyć tendencję, że powierzchnia właściwa Purali SB, SCF oraz TH-80 maleje wraz z zawartością tlenku glinu w pseudoboechmicie.



Wykres 3 Adsorpcja azotu przy -196,15°C: a) rozkład rozmiarów porów, b) izotermy c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych opartych o różne pseudobohemity

Profile TPR-H₂ dla katalizatorów miedziowych opartych na nośnikach z serii Pural przedstawiono na Wykresie 3c. Temperatura szczytu redukcji miedzi wzrastała w następującej kolejności: 10%Cu/Pural TH-80 > 10%Cu/Pural MG-30 > 10%Cu/Pural SCF > 10%Cu/Pural SB. W porównaniu do danych literaturowych dla czystego tlenku miedzi, gdzie główny pik redukcji występuje w 338°C, wszystkie katalizatory oparte na pseudobohemitach wykazywały niższą temperaturę redukcji¹⁰⁸. Z punktu widzenia przemysłowego, niższa temperatura redukcji jest pożądana, ponieważ obniża czas i koszty procesu redukcji katalizatora w skali przemysłowej. Ponadto proces redukcji wiąże się z wysokim efektem egzotermicznym, więc niższa temperatura redukcji zmniejsza ryzyko dezaktywacji katalizatora na skutek jego przegrzania w wyniku niekontrolowanego wzrostu temperatury. Temperatura redukcji jest bezpośrednio związana z dyspersją miedzi na powierzchni. Li i współpracownicy przeprowadzili badania TPR-H₂ katalizatora Cu/pseudobohemit, a temperatura szczytu redukcji wynosiła 180°C¹⁸⁴. Badane katalizatory Cu/Pural wykazywały znacznie wyższe piki redukcji, co można przypisać faktowi, że redukcja mniejszych cząstek miedzi zachodzi szybciej

w porównaniu do tlenku miedzi rozmieszczonego w całej objętości katalizatora¹⁸⁵. Na podstawie wyników z chemisorpcji pulsacyjnej N₂O można stwierdzić, że katalizatory z nośnikiem Pural SCF oraz Pural MG-30 mają najwyższą dyspersję. Może to wynikać z właściwości magnezu w przypadku Pural MG-30, która może poprawiać dyspersję miedzi¹⁸⁶. Wysoka dyspersja miedzi na Pural SCF może wynikać z najmniejszej wielkości krystalitów nośnika. Natomiast zbliżone dyspersję wykazują Pural SB oraz Pural TH-80.



Wykres 4 Wydajność procesu uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne warianty pseudobohemitu: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Katalizatory miedziowe na nośnikach z serii Pural były testowane w procesie uwodornienia glicerolu przy ciśnieniu 8 MPa i z godzinową prędkością objętościową (LHSV) wynoszącą 0,33 h⁻¹ w reaktorze trójfazowym. Katalizator 10%Cu/Pural SB osiągnął najwyższą konwersję w badanym zakresie temperatur, przewyższając katalizatory oparte o inne nośniki: 10%Cu/Pural MG-30 > 10%Cu/Pural SCF > 10%Cu/Pural TH-80 (Wykres 4a). Temperatura pozytywnie wpływa na konwersję glicerolu, jednakże równocześnie ma wpływ na występujące reakcje uboczne, szczególnie tworzenie glikolu etylenowego, który to proces wykazywał

podobną kinetykę do reakcji głównej. Kwasowość nośnika odgrywa kluczową rolę, ułatwiając hydrolizę glicerolu¹⁸⁷, zwłaszcza w katalizatorach opartych na miedzi⁷⁴.

Selektywność w kierunku otrzymywania 1,2-propandiolu była najwyższa dla 10%Cu/Pural SB (89% do 95% w zależności od temperatury), następnie Pural SCF > Pural MG-30 > Pural TH-80 (Wykres 4b). Podobne właściwości morfologiczne Pural SB i Pural SCF wpływały na wysoką selektywność przy 220°C, przy czym wzrost temperatury sprzyjał reakcjom ubocznym. Głównymi produktami ubocznymi są 1,2-etanodiol i 1-propanol, powstałe w wyniku reakcji hydrogenolizy 1,2-propanodiolu. Decydującym elementem dla obu reakcji jest kwasowość nośnika, zwłaszcza na etapie dehydratacji. Wydajności 1-propanolu dla wszystkich katalizatorów były poniżej 1%, co sugeruje, że pseudoboechmity wykazują odpowiednią kwasowość dla reakcji hydrogenolizy glicerolu. Zawartość glikolu etylenowego była w kolejności Pural SB > Pural TH-80, Pural SCF > Pural MG-30 przy 240°C, co wskazuje na wyższą kwasowość Pural SB w porównaniu do Pural TH-80. Jednakże różnice w wartościach są niewielkie, a maksymalna zawartość glikolu etylenowego wynosi 2,5%.

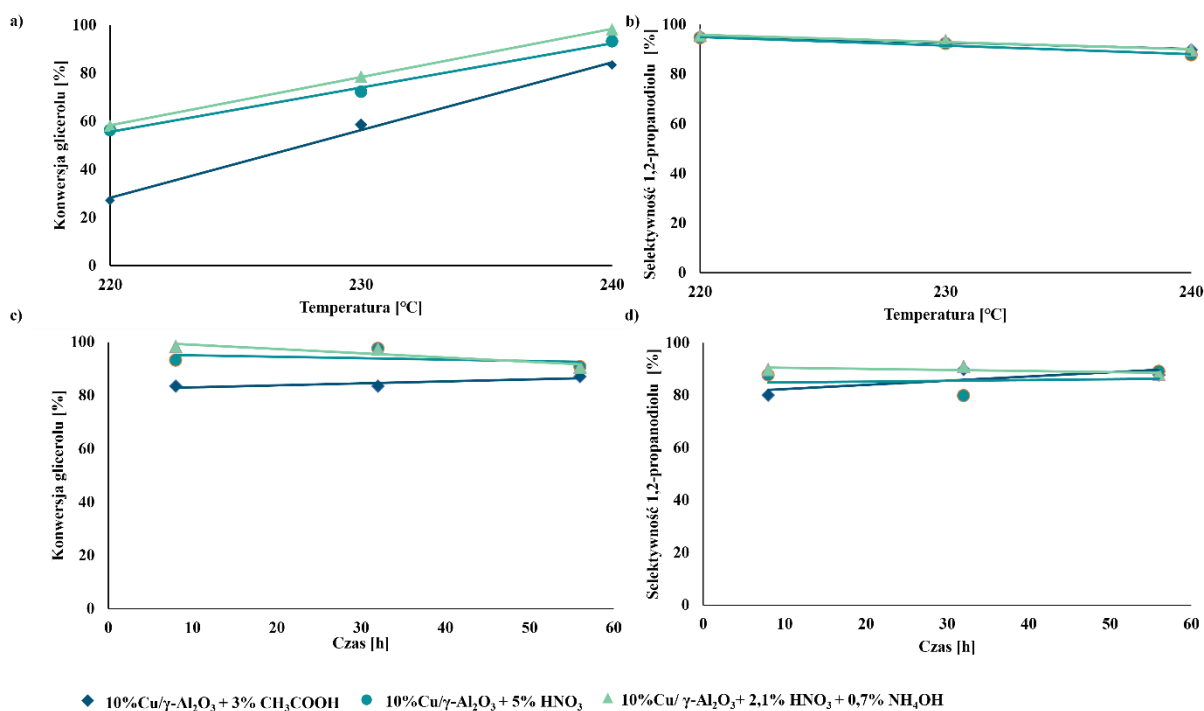
Reakcje uwodornienia glicerolu prowadzone z wykorzystaniem stacjonarnych katalizatorów są problematyczne ze względu na zjawiska takie jak ługowanie metalu, koksowanie katalizatora i hydrotermalna dezaktywacja katalizatora ze względu na obecność wody. Katalizator 10%Cu/Pural SB wykazał najwyższą konwersję w teście 56-godzinnym. Selektywność w kierunku 1,2-propandiolu wzrastała z czasem, co było związane ze spadkiem kwasowości nośnika (Wykres 4d). W porównaniu do innych katalizatorów miedziowych w literaturze (Cu/H-ZSM-5⁷², Cu/ γ -Al₂O₃⁷², Cu/SiO₂¹⁸⁸), 10%Cu/Pural SB wykazał wyższą selektywność. Jednak należy wziąć pod uwagę, że z uwagi na różne warunki procesowe, w różnych układach reakcyjnych oraz z różnymi stężeniami glicerolu, porównania te są jedynie przybliżeniem.

4.4. Wpływ czynnika żelującego na aktywność i selektywność katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu

Do produkcji wyłoczek katalizatorów niezbędne są środki peptyzujące, takie jak kwasy (np. kwas azotowy(V), kwas octowy) lub zasady (np. woda amoniakalna). Osiągnięcie pożądanej lepkości pasty jest kluczowe podczas procesu wyłoczenia, aby zapobiec zatykaniu wyłoczarki zbyt lepłą pastą i rozdzielaniu faz przy zbyt niskiej lepkości, co mogłoby wpływać na właściwości katalityczne i powierzchniowe. W zależności od zastosowanego środka peptyzującego (kwas azotowy, kwas octowy, woda amoniakalna) aktywność katalityczna była silnie zróżnicowana (Wykres 5a).

Katalizator $10\% \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{HNO}_3$ wykazał najwyższą konwersję niezależnie od temperatury. Następnie konwersja spadała w kolejności: $10\% \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 2,1\% \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} > 10\% \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{CH}_3\text{COOH}$. Silniejsza aktywacja centr kwasowych, wynikająca z użytego czynnika żelującego sprzyjała reakcji odwodnienia glicerolu, podczas gdy użycie mieszaniny kwasu azotowego(V) i wody amoniakalnej promowała powstawanie 1,2-propanolu, co podkreśla wpływ centr zasadowych na tworzenie produktów ubocznych. Temperatura wpływała na selektywność produktu; wyższe temperatury zmniejszały ilość pożądanego produktu (1,2-propanodiolu) a zwiększały ilości niepożądanych produktów ubocznych. (Wykres 5b) Katalizator $10\% \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - 2,1\% \text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ pozwalał uzyskać największą zawartość 1-propanolu, co sugeruje istotny wpływ centr zasadowych na proces dehydratacji. Analizując skład produktu ciekłego uzyskany metodą GC-FID można zauważyć, że zawartość 2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-metanolu wraz ze wzrostem temperatury, zmniejszała się ze względu na reakcje następcze. Natomiast zawartość 1,2-butanodiolu zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury do zawartości 0,5% w 240°C . Oba te związki niekorzystnie wpływają na czystość końcowego produktu ze względu na zbliżone temperatury wrzenia w związku z tym ich zawartość powinna być jak najniższa.

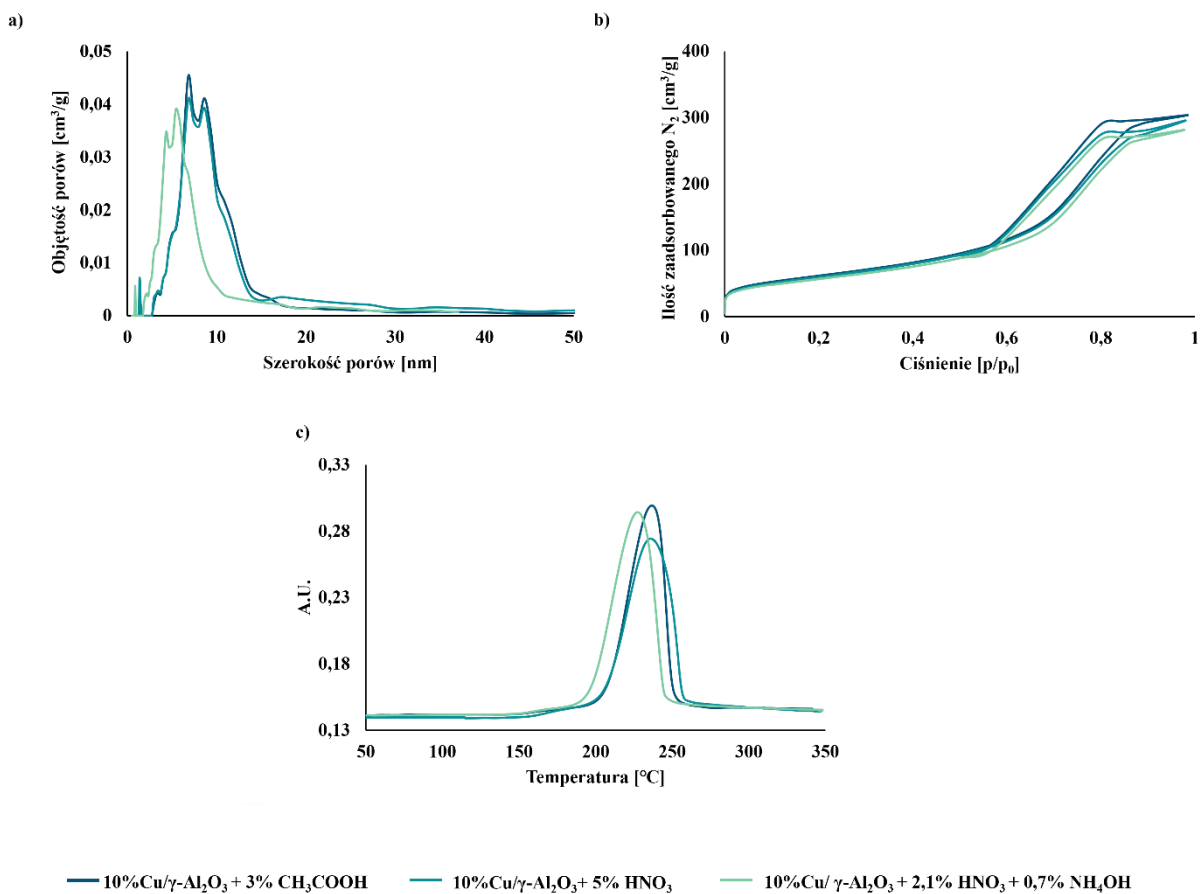
Niezależnie od katalizatora wydajność otrzymywania 1,2-propanodiolu podczas 56-godzinnego testu ciągłego była stabilna (Wykres 5c,d). Sugeruje to brak wpływu czynnika żelującego na stabilność pracy. Właściwości mechaniczne dla każdego z katalizatorów pozostają zbliżone.



Wykres 5 Wydajność procesu uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne czynniki peptyzujące: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność katalizatora w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów (Tabela 13 oraz Wykres 6a, 6b) wzrastały w następującej kolejności: 10%Cu/ γ -Al₂O₃ + 2,1% HNO₃ + 0,7%NH₄OH > 10%Cu/ γ -Al₂O₃ + 5% HNO₃ > 10%Cu/ γ -Al₂O₃ + 3% CH₃COOH. Średnia szerokość porów oraz mediana szerokości porów wykazują niewielkie różnice pośród zsyntezowanych katalizatorów, co sugeruje, że środek żelujący ma niewielki wpływ na rozkład wielkości porów. Zastosowanie jako czynnika żelującego mieszaniny kwasu azotowego i wody amoniakalnej zwiększają ilość porów w zakresie wielkości od 2 do 10 nm. Natomiast środki żelujące o niższym pH prowadziły do powstania mniejszych porów, co może wynikać z większego stopnia peptyzacji katalizatora. Obserwacje te potwierdzają, że wyższe wartości pH promują wzrost większych kryształów, zmniejszając ogólną powierzchnię właściwą. Według wcześniejszych badań¹⁸⁹, przy wyższych wartościach pH obserwuje się obecność rozpuszczalnych, ujemnie naładowanych jonów [Al_nO_m(OH)_p]⁻, które mogą wnikać w strukturę pseudobohmitu indukując wzrost krystaliczny nośnika. Wynika to z szybkiego rozpuszczania i ponownego wytrącania gęstej fazy β 1-Al(OH)₃ ze znacznie większymi rozmiarami

kryształów przy wyższych wartościach pH, zwłaszcza w przypadku kwasu azotowego(V) zobojętnionego wodą amoniakalną, co prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej BET.



Wykres 6 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze -196,15°C: a) rozkład rozmiaru porów, b) izotermy adsorpcji azotu dla katalizatorów miedziowych w temperaturze - 196,15°C, c) profile TPR-H₂ katalizatorów zsyntezowanych z różnymi środkami peptyzującymi

Tabela 13 Właściwości powierzchniowe katalizatorów oparte o różne czynniki peptyzujące

Katalizator	S_{BET}	V_T	V_{MIKRO}	L_A	L_M	D	S_{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu/γ-Al₂O₃ + 3% CH₃COOH	216,2± 2,2	0,47 ±0,10	0,0035 ±0,0014	6,2 ±0,1	10,9 ±0,2	11,25	72,48
10%Cu/γ-Al₂O₃ + 2,1% HNO₃ + NH₄OH	199,0 ±2,2	0,440 ±0,022	0,0018 ±0,0008	6,3 ±0,2	11,2 ±0,2	13,06	84,20
10%Cu/γ-Al₂O₃ + 5% HNO₃	210,0 ±2,2	0,462 ±0,013	0,0039 ±0,0022	6,3 ±0,1	10,9 ±0,3	11,00	70,92

Według profili TPR-H₂ (Wykres 6c), wszystkie katalizatory wykazywały szerokie profile redukcji z pikami w zakresie temperatur od 180°C do 300°C. Pik redukcji katalizatorów w niższej temperaturze przypisuje się redukcji wysoko rozproszonych faz Cu, co sugeruje poprawę dyspersji miedzi w katalizatorze otrzymanym przy najwyższym pH środka żelującego. Efekt ten jest podobny do tego, który zaobserwowano dla katalizatorów otrzymanych metodą współstrącania przy stałym pH. Niemniej jednak można stwierdzić, że temperatura redukcji jest nieznacznie zależna od pH czynnika żelującego. Podobne wnioski wyciągnięto w badaniu przeprowadzonym przez Dasireddy i współpracowników¹⁹⁰.

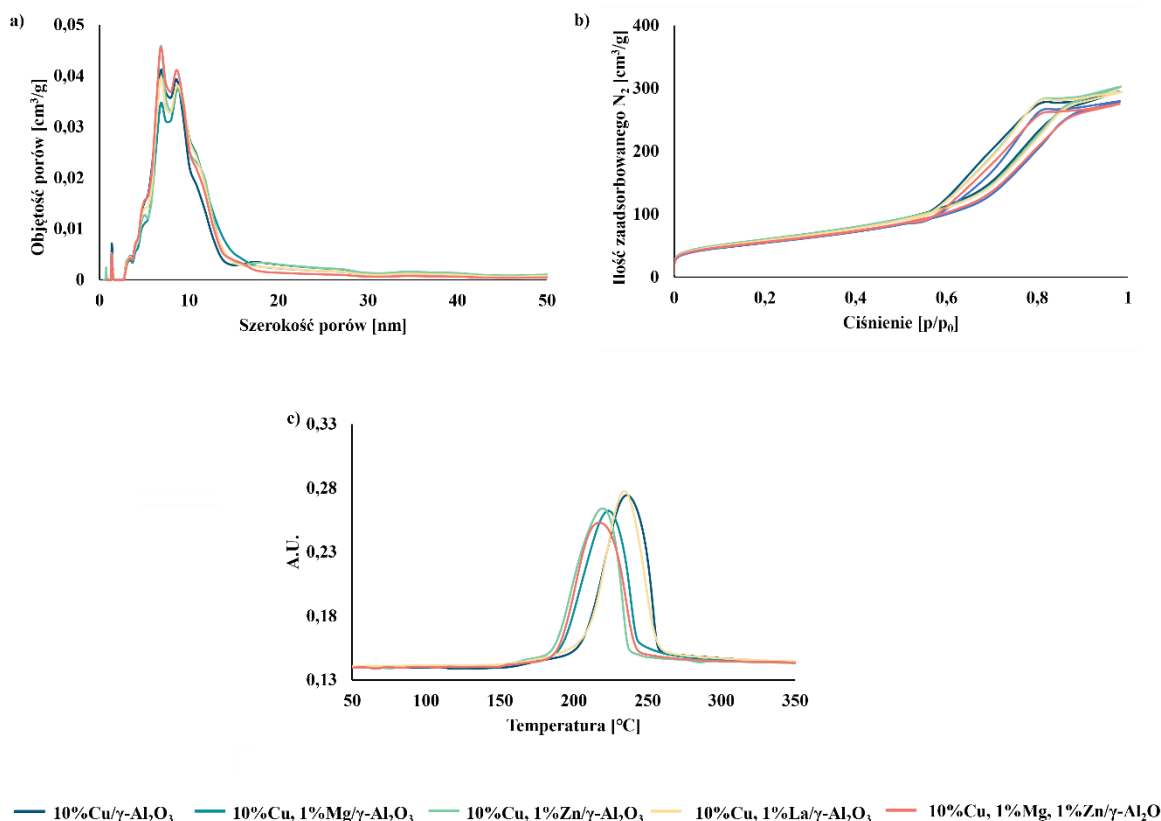
Podobny efekt widoczny jest w przypadku dyspersji oraz powierzchni aktywnej katalizatorów miedziowych uzyskanych metodą chemisorpcji N₂O (Tabela 13), gdzie wraz ze wzrostem pH czynnika żelującego wzrasta dyspersja i powierzchnia aktywna miedzi.

4.5. Wpływ promotorów katalizatorów 10%Cu/ γ -Al₂O₃ na reakcje hydrogenolizy glicerolu

Aby zwiększyć aktywność i stabilność katalizatorów na bazie miedzi, często stosuje się promotory, takie jak Cr¹⁹¹, Zn¹⁰⁷, Mg¹⁹², lub La¹⁹³. Katalizatory Cu-Cr, znane z wysokiej aktywności i stabilności, są powszechnie wykorzystywane w praktyce przemysłowej. Zwiększona aktywność katalizatorów miedziowo-chromowych w procesie uwodornienia wynika z interakcji między Cu a CuCr₂O₄, wraz z wysoką dyspersją zredukowanego Cu⁰ i/lub Cu⁺¹⁹⁴. Regulacje środowiskowe, związane z toksycznymi właściwościami związków chromu(VI), ograniczają ich zastosowanie w nowych technologiach. Z tego względu zdecydowałem się na zbadanie wpływu promotorów takich jak Mg, Zn, La i układu Mg-Zn na właściwości katalizatorów na bazie miedzi na 10%Cu/ γ -Al₂O₃.

Tabela 14 Właściwości powierzchniowe katalizatora 10%Cu/ γ -Al₂O₃ z różnymi promotorami

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃	210,0	0,462	0,0039	6,3	10,9	11,00	70,92
	±2,2	±0,013	±0,0022	±0,1	±0,3		
10%Cu, 1%Mg/ γ -Al ₂ O ₃	191,0	0,437	0,0026	6,7	11,7	11,25	72,51
	±1,7	±0,026	±0,00014	±0,1	±0,1		
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	211,2	0,473	0,0014	6,6	11,4	11,94	76,96
	±1,8	±0,019	±0,0015	±0,1	±0,1		
10%Cu, 1%La/ γ -Al ₂ O ₃	205,6	0,460	0,0023	6,4	11,3	11,05	71,26
	±0,7	±0,007	±0,0014	±0,1	±0,2		
10%Cu, 1%Zn, 1% Mg/ γ -Al ₂ O ₃	196,7	0,431	0,0045	6,5	11,4	11,40	73,50
	±1,8	±0,036	±0,0018	±0,7	±1,5		

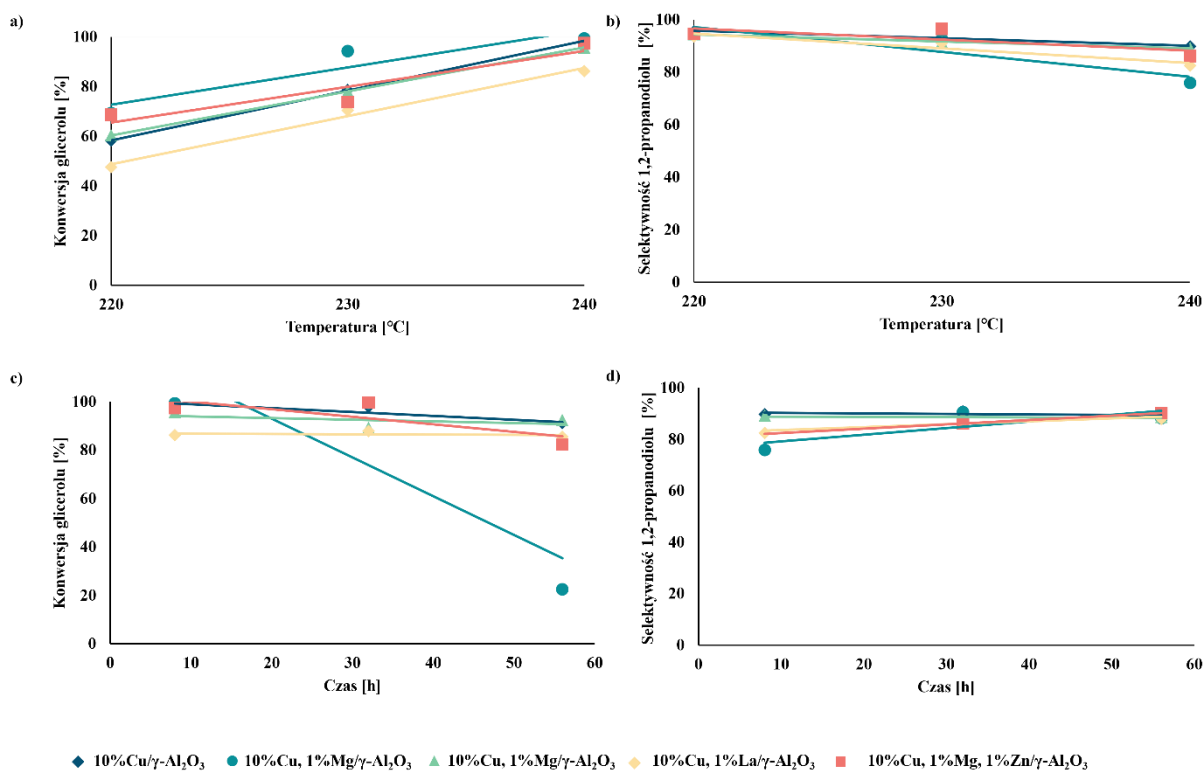


Wykres 7 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze -196,15°C: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze -196,15°C, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych domieszkowanych różnymi promotorami

Katalizator 10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ wykazał najwyższą powierzchnię właściwą i objętość porów, co sugeruje, że dodatek cynku poprawia właściwości powierzchniowe w porównaniu do niepromowanego katalizatora (Tabela 14). Zwiększenie rozmiaru cząstek może prowadzić do zmniejszenia właściwej powierzchni BET, co sugeruje, że dodatek cynku do katalizatora 10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ poprawia dyspersję miedzi na powierzchni katalizatora¹⁹⁵. Natomiast katalizator promowany magnezem wykazał najniższą powierzchnię właściwą, prawdopodobnie z powodu blokowania porów przez cząsteczki MgO wchodzące do małych porowatych kanałów katalizatora. Podobny efekt zaobserwowano w badaniu przeprowadzonym przez Hou i współpracowników¹⁹⁶. Dodatek promotorów zwiększył rozmiar porów w porównaniu do katalizatora 10%Cu/γ-Al₂O₃, co potencjalnie sprzyja zwiększonej aktywności dzięki lepszemu dostępowi do aktywnych centrów znajdujących się głęboko w strukturze katalizatora. Ten wzrost średniej wielkości porów jest zgodny z podobnymi efektami obserwowanymi w poprzednich badaniach nad różnymi katalizatorami¹⁹⁷.

Profile redukcji katalizatorów Cu/ γ -Al₂O₃ domieszkowanych Mg, Zn, La i Mg-Zn (Wykres 7c) wskazują, że temperatury szczytowe redukcji maleją w następującej kolejności: 10%Cu/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu, 1%La/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu, 1%Mg/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu/1%Mg, 1%Zn/ γ -Al₂O₃. Szczyty redukcji dla poszczególnych promotorów nie były wyraźnie widoczne, co wskazuje na nakładanie się szczytów redukcji promotorów na piki odpowiadające redukcji tlenku miedzi. Dodatek każdego promotora obniżył temperaturę szczytową redukcji miedzi, wskazując na zróżnicowane interakcje metal-nośnik⁸⁴.

Dyspersja miedzi wzrasta w następującej kolejności: 10%Cu/ γ -Al₂O₃ < 10%Cu, 1%Mg/ γ -Al₂O₃ < 10%Cu, 1%La/ γ -Al₂O₃ < 10%Cu, 1%Mg, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ < 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃. Na podstawie wyników uzyskanych z chemisorpcji N₂O można stwierdzić, że dodatek każdego z promotorów poprawia dyspersję oraz powierzchnię aktywną miedzi.



Wykres 8 Wydajność procesu uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne promotory: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Katalizator 10%Cu, 1%Mg/ γ -Al₂O₃ wykazał najwyższą konwersję glicerolu, następnie katalizator 10%Cu, 1%Mg, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ > 10%Cu, 1%La/ γ -Al₂O₃. Katalizatory promowane magnezem wykazały zwiększoną aktywność, co potencjalnie wynika

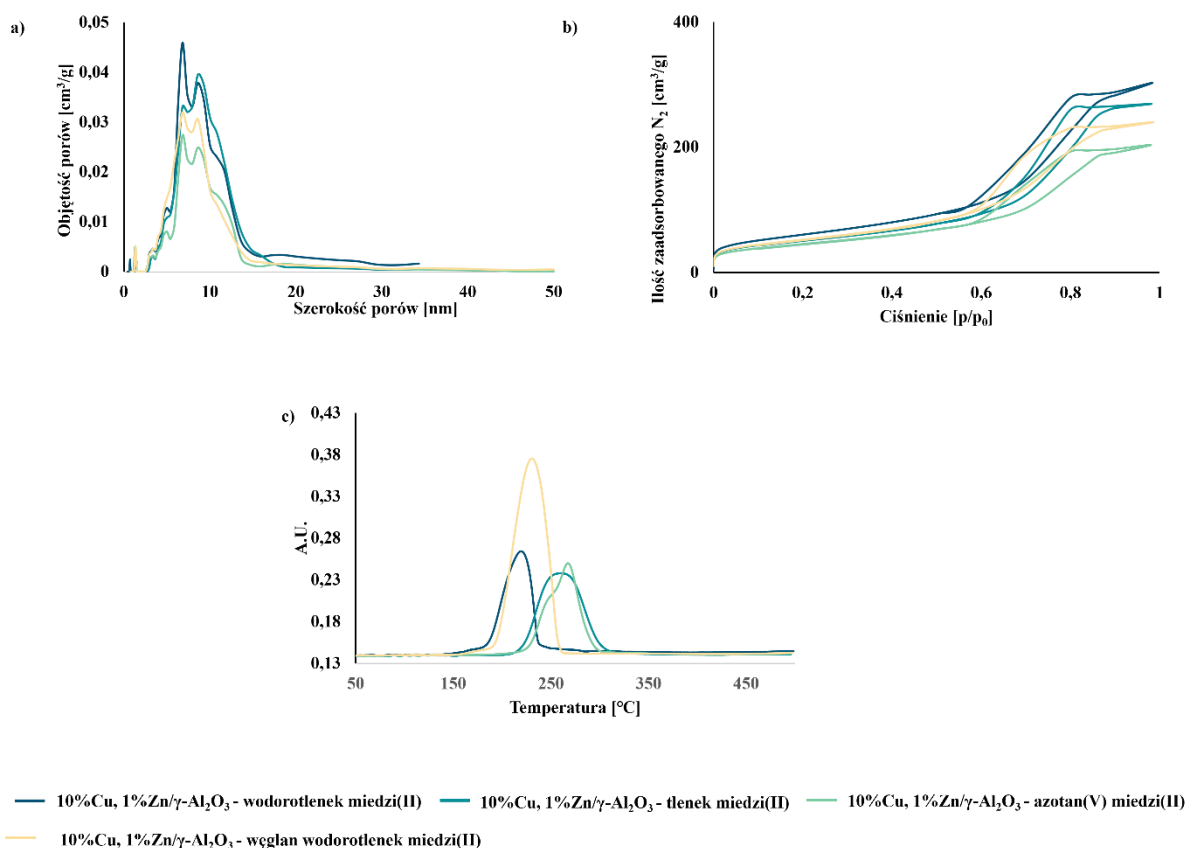
z ich bardziej zasadowych właściwości, które ułatwiają aktywację wodoru. Promowanie lantanem skutkowało najniższą aktywnością, co można przypisać słabej interakcji metalu z nośnikiem. Pod względem selektywności, katalizator 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ osiągnął najlepszą stabilność operacyjną, wykazując konwersję glicerolu na poziomie 92% i selektywność 90% po ciągłym teście 56-godzinnym (Wykres 8). Dodatek cynku pozytywnie wpłynął na stabilność, podczas gdy katalizatory promowane magnezem wykazywały niestabilność z powodu przekształcania się w Mg(OH)₂ w warunkach wodnych, prowadząc do wymywania i obniżonej aktywności, co potwierdziły również badania ICP-OES (spadek zawartości Mg o 50%).

4.6. Wpływ prekursorów miedzi na aktywność i selektywność katalizatorów 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ w reakcji hydrogenolizy glicerolu

Bezpośrednie domieszkowanie pozwala na elastyczność w wyborze prekursorów miedzi, jednakże każdy zastosowany prekursor może wpływać poprzez zmianę pH pasty pre-katalizatora na proces peptyzacji, a przez to na proces wytlączania. Zastosowanie jako prekursora azotanu(V) miedzi(II) powodowało uzyskanie pH około 2, które eliminowało potrzebę stosowania dodatkowych środków peptyzujących. Jednak kalcynacja generuje produkty gazowe, które mogą wpływać na wytrzymałość katalizatora, dyspersję oraz aspekty środowiskowe. Tlenek i wodorotlenek miedzi podczas kalcynacji są bezpieczniejsze i bardziej przyjazne dla środowiska ze względu na produkty rozkładu takie jak para wodna oraz mniejszą ilość tlenków azotu oraz węgla w porównaniu do innych prekursorów.

Tabela 15 Właściwości powierzchniowe katalizatorów w zależności od różnych prekursorów miedzi w katalizatorze 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ - wodorotlenek miedzi(II)	211,2 ±1,8	0,473 ±0,019	0,0014 ±0,0015	6,6 ±0,1	11,4 ±0,1	11,94	76,96
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ - tlenek miedzi(II)	179,0 ±1,7	0,421 ±0,006	0,0035 ±0,0006	6,8 ±0,1	11,9 ±0,1	11,43	73,71
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ - azotan(V) miedzi(II)	159,0 ±1,9	0,318 ±0,005	0,0031 ±0,0005	6,5 ±0,1	11,2 ±0,1	11,29	72,74
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ - węglan wodorotlenek miedzi(II)	184,0 ±1,8	0,376 ±0,006	0,0004 ±0,0009	6,0 ±0,1	10,0 ±0,2	11,59	74,70

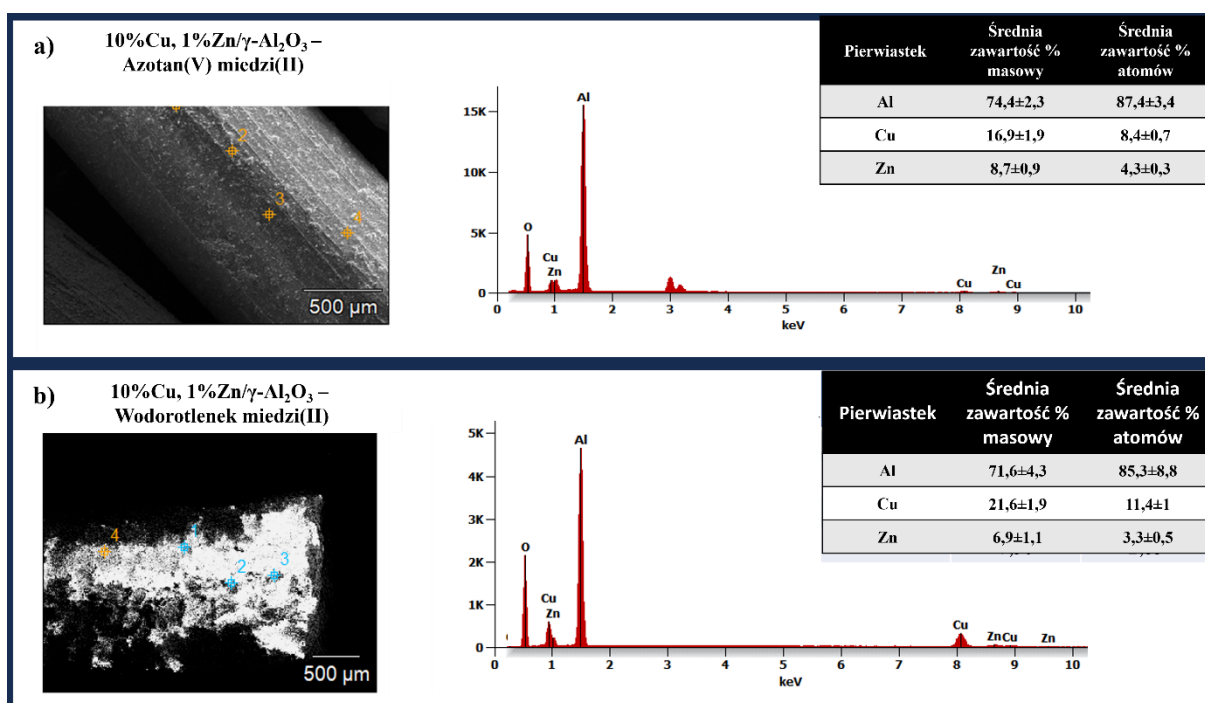


Wykres 9 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych uzyskane przy użyciu różnych prekursorów miedzi

Właściwości powierzchniowe (Tabela 15, Wykres 9a i 9b) różniły się w zależności od użytego prekursora miedzi. W czasie syntezy katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ wodorotlenek miedzi(II) dał katalizator o największej powierzchni właściwej i objętości porów, podczas gdy użycie jako prekursora azotanu(V) miedzi(II) wpłynęło na osiągnięcie najniższych wartości tych parametrów. Sugeruje to, że szybsze żelowanie przy bardziej kwaśnych prekursorach zmniejsza objętość i wielkość porów. Podobne obserwacje zostały poczynione przez Yang, gdzie wyższe pH zwiększało powierzchnię właściwą i rozkład porów²⁵. Chociaż rodzaj izoterm adsorpcji pozostał niezmienny, prekursor wpłynął na rozkład porów. W przypadku prekursorów, które w czasie kalcynacji rozkładają się wytwarzając parę wodną, obserwuje się zwiększoną ilość mikroporów.

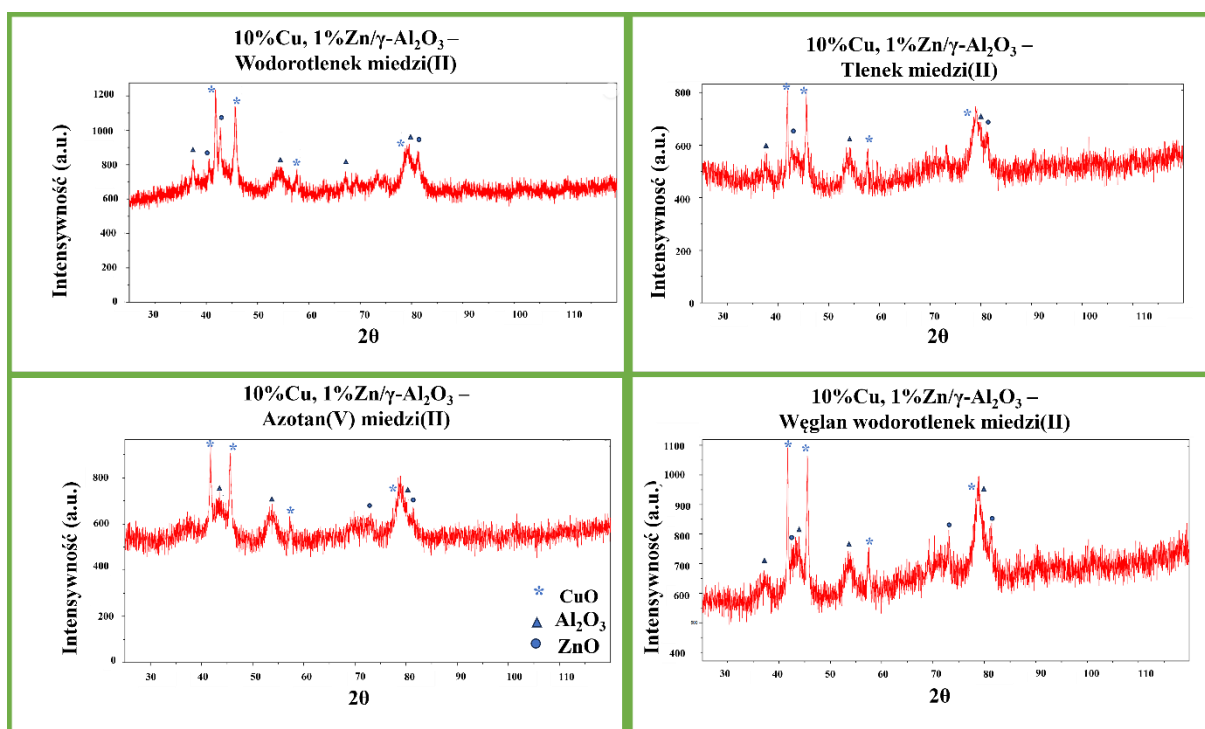
Profile TPR-H₂ (Wykres 9c) ujawniły wpływ prekursora na redukcję miedzi. Katalizatory otrzymywane z wodorotlenku miedzi(II) miały najniższą temperaturę redukcji,

a otrzymywane z azotanu miedzi najwyższą. Może to być spowodowane silniejszym wiązaniem cząsteczek miedzi w strukturze katalizatora przy niższym pH żelowania (azotan(V) miedzi(II)), co utrudnia redukcję. Na podstawie wyników chemisorpcji N_2O przedstawionych w Tabeli 15, można stwierdzić, że identycznie jak w przypadku profili TPR- H_2 najwyższą dyspersję oraz powierzchnię aktywną miedzi wykazuje katalizator, którego prekursorem był wodorotlenek miedzi(II), a najniższa katalizator, którego prekursorem był azotan(V) miedzi(II). Dodatkowo, na Wykresie 9c widoczne są dwa nakładające się piki sugerujące zachodzenie redukcji cynku obok redukcji samego katalizatora na bazie azotanu miedzi. Analiza SEM-EDS potwierdziła wyższą zawartość cynku w katalizatorze z azotanu miedzi, wskazując na zróżnicowane interakcje metalu z nośnikiem i dyspersję miedzi (Rysunek 11).



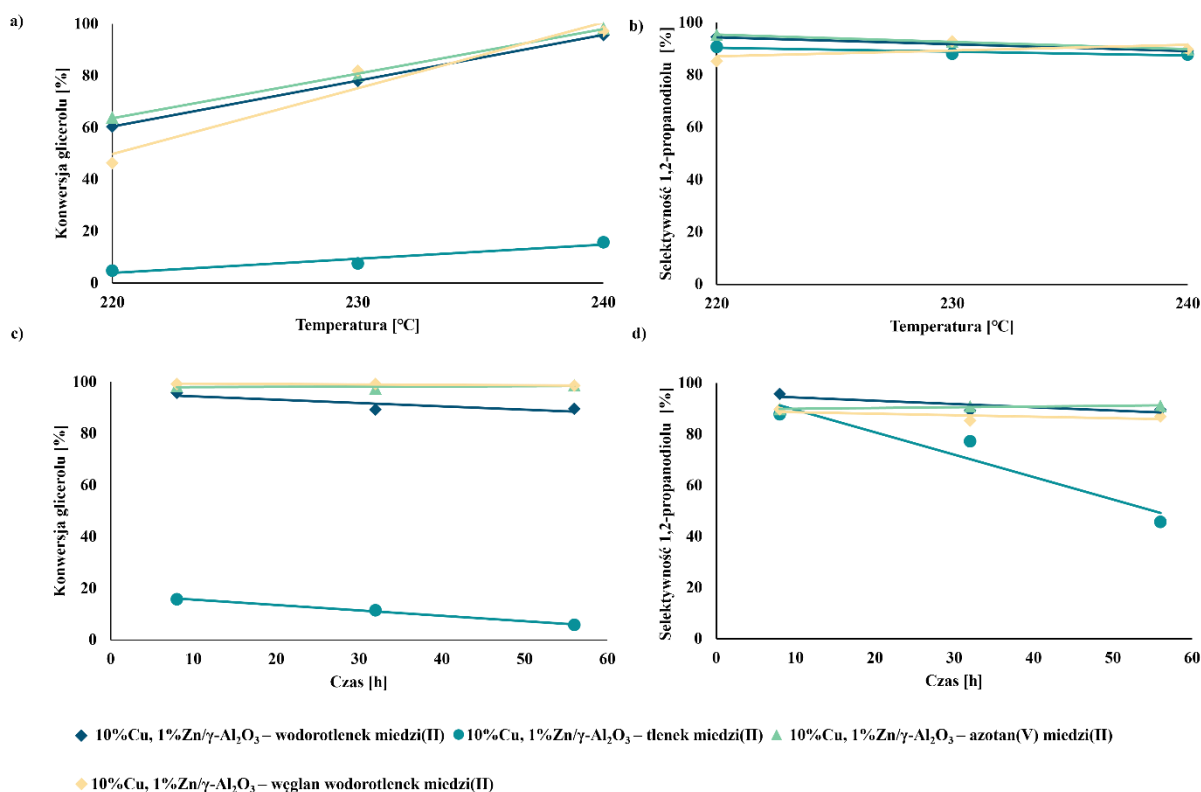
Rysunek 11 Wyniki analizy SEM-EDS katalizatorów: a) azotan(V) miedzi(II) b) wodorotlenek miedzi(II)

Analizy XRD zostały wykonane dla katalizatorów otrzymanych z wykorzystaniem różnych prekursorów miedzi — azotanu(V) miedzi(II), wodorotlenku miedzi(II), węgla wodorotlenku miedzi(II) oraz tlenku miedzi(II). Rysunek 12 pokazuje wzory dyfrakcyjne uzyskane po ich kalcynacji.



Rysunek 12 Diagramy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ - Al_2O_3 z różnymi prekursorami miedzi

Podobne wzory dyfrakcyjne przypominające pseudobohemit sugerują porównywalny skład fazowy. Główne składniki zidentyfikowane w katalizatorach to tlenek glinu (w fazie gamma), tlenek cynku i tlenek miedzi. Nie zidentyfikowano pików od stopu Cu-Zn, którego występowanie w strukturze katalizatora potwierdzono za pomocą analizy SEM-EDS. W przypadku dyfraktogramu XRD nie jest ona widoczna prawdopodobnie ze względu na jego niewielką ilość oraz mały rozmiar cząsteczek¹⁹⁸. Obserwowano piki przypominające pseudobohemit, co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami.¹⁹⁹ Szerokie piki wskazują na bardzo niski stopień krystaliczności tej fazy. Na dyfraktogramach nie zaobserwowano pików wskazujących na obecność struktury miedzi typu fcc (face centered cubic) czyli struktury miedzi regularnej o sieci gęsto upakowanej płasko centrowanej. Oznacza to, że miedź występuje tylko w postaci małych klastrów atomowych i nie tworzy większych cząstek o strukturze krystalicznej. Ostro zaznaczone piki CuO oraz ZnO, zwłaszcza w przypadku wodorotlenku miedzi, wskazują na wysoką krystaliczność tych faz.



Wykres 10 Wydajność procesu uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne prekursorzy miedzi: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu katalizatora w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

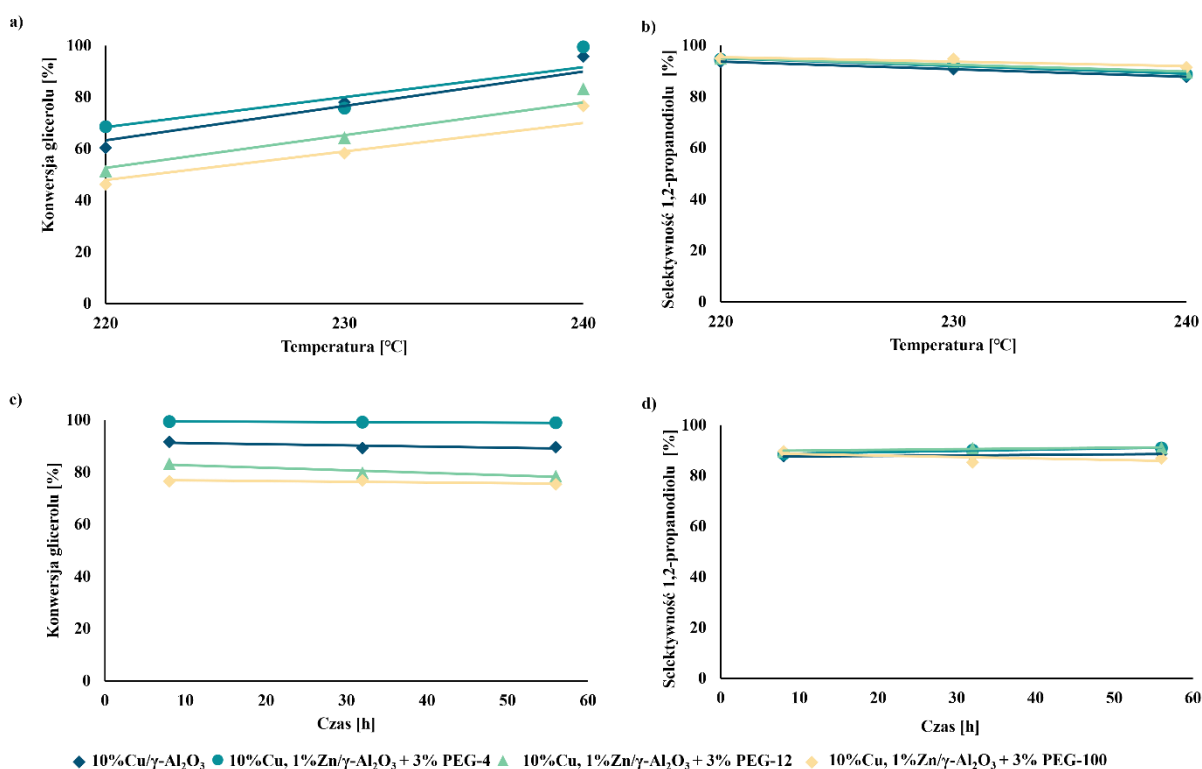
Katalizator 10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃, otrzymany przy użyciu jako prekursora węglanu wodorotlenku miedzi(II), wykazał najwyższe konwersje w najwyższej temperaturze procesu. W przypadku niższych temperatur wyższą aktywność wykazywały katalizatory oparte o azotan(V) miedzi(II) i wodorotlenek miedzi(II) (Wykres 10a). Jednakże wszystkie katalizatory charakteryzowały się niewielkimi różnicami aktywności wynoszącymi najwyżej 2%. W porównaniu do innych prekursorów miedzi, tlenek miedzi wykazywał znacznie niższą konwersję. Wyższa aktywność w temperaturze 240°C 10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃– węglan wodorotlenku miedzi(II) wynika z wysokiej dyspersji fazy aktywnej, co potwierdza między innymi analiza TPR-H₂. Wcześniejsze badania nad tlenkiem wodorotlenkiem miedzi(II) w katalizatorach zawieszinowych potwierdzają jego wysoką aktywność, promując mniejsze kryształy CuO i nanocząstki Cu⁰ podczas redukcji w porównaniu do czystych faz miedzi²⁰⁰. W przypadku katalizatora, do którego preparatyki użyto jako prekursora azotanu(V) miedzi(II) wysoka aktywność, katalizatora może wynikać z większej ilości centr aktywnych o charakterze

kwasowym w porównaniu do innych prekursorów. Obecność większej ilości tych centr promuje reakcje dehydratacji glicerolu.

Pod względem selektywności, kolejność katalizatorów jest następująca: 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ – azotan(V) miedzi(II) > tlenek wodorotlenek miedzi(II) > wodorotlenek miedzi(II) > tlenek miedzi(II), z podobnymi różnicami wśród trzech najlepszych, co wskazuje na niewielki wpływ prekursora na selektywność 1,2-propanodiolu (Wykres 10b). W testach stabilności trwających 56 godzin (Wykres 10c, 10d), azotan(V) miedzi(II) użyty jako prekursor dał najstabilniejsze działanie katalizatora dzięki swojej wysokiej wytrzymałości mechanicznej, minimalizując wymywanie cynku i miedzi. Wymywanie metali było wyższe w przypadku, katalizatorów 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ – wodorotlenek miedzi i 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ – węglan wodorotlenek miedzi(II), co może tłumaczyć niewielkie różnice w stabilności.

4.7. Wpływ czynnika organicznego na aktywność i selektywność katalizatora w reakcji hydrogenolizy glicerolu

Substancje organiczne, takie jak poli(alkohol winylowy), glikol polietylenowy (PEG), karboksymetyloceluloza, glicerol i glikol etylenowy mogą być stosowane jako środki porotwórcze, modyfikatory lepkości i środki ograniczające pękanie. Stosuje się je aby nadać odpowiednie właściwości reologiczne podczas etapu kształtowania oraz poprawić wytrzymałość mechaniczną podczas formowania materiałów proszkowych. Ilość tych dodatków może sięgać do 10% objętości. Środki porotwórcze są powszechnie używane w syntezie syntetycznych zeolitów, takich jak SAPO-34, SAPO-11 czy SBA-15^{201,202}. Jednak są one głównie stosowane w procesie zol-żel, a nie bezpośrednio w syntezie katalizatorów domieszkowanych. Spośród możliwych środków porotwórczych zdecydowałem się na zbadanie glikoli polietylenowych o różnych masach cząsteczkowych (PEG-4, PEG-12 i PEG-100). Katalizatory były suszone i kalcynowane w celu usunięcia powyższych czynników organicznych. Wyniki zebrano na Wykresie 11.

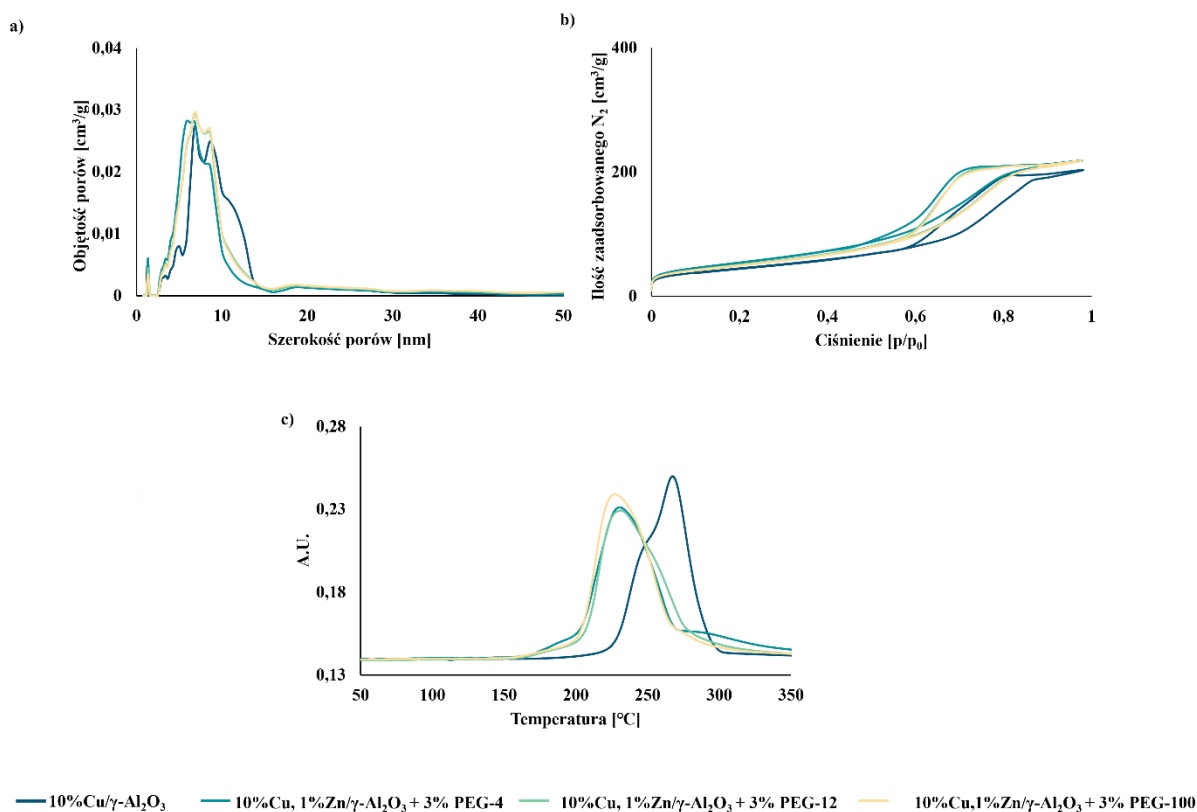


Wykres 11 Wydajność uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne modyfikatory organiczne: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że spośród wszystkich organicznych dodatków tylko dodatek PEG-4 ma pozytywny wpływ na konwersję glicerolu. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej glikolu obserwuje się niższą konwersję niezależnie od temperatury w porównaniu do katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 i katalizatora otrzymanego bez dodatku czynnika organicznego. Analizy fizykochemiczne sugerują zmniejszoną zawartość miedzi na powierzchni katalizatora, co może wpływać na dehydratację glicerolu. Selektywność do 1,2-propanodiolu wzrosła wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PEG, co wskazuje na potencjalne zmniejszenie kwasowości katalizatora. Testy stabilności wykazały pozytywny wpływ PEG-4 na wydajność, bez zauważalnych negatywnych efektów na stabilność katalizatora (Wykres 11a oraz 11d).

Tabela 16 Właściwości powierzchniowe katalizatorów w zależności od zastosowanych w czasie syntezy czynników organicznych w katalizatorze 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃	159,0 ±1,9	0,318 ±0,005	0,0031 ±0,0005	6,5 ±0,1	11,2	11,94	76,96
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	192,5 ±2,2	0,344 ±0,018	0,0015 ±0,0018	5,5 ±0,2	8,8 ±0,3	10,97	70,67
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-12	179,7 ±2,1	0,343 ±0,004	0,0003 ±0,0009	5,6 ±0,1	9,3 ±0,1	10,21	65,80
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-100	177,0 ±1,7	0,342 ±0,003	0,00034 ±0,00007	5,6 ±0,1	9,4 ±0,1	9,96	64,21



Wykres 12 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych uzyskane przy użyciu różnych czynników organicznych

Wyniki przedstawione na Wykresie 12a i 12b ukazują przesunięcie zarówno profilu izotermy, jak i rozkładu wielkości porów w kierunku mezoporów (5-10 nm) po dodaniu czynników organicznych. Zaobserwowano zauważalny wzrost L_a i L_m porów katalizatora wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polietylenoglikoli, chociaż jest on mniejszy niż dla katalizatora bez dodatku PEG. Kalcynacja powyżej 400°C powinna prowadzić do usunięcia polietylenoglikoli ze struktury katalizatora, a uwolnione gazy w postaci CO₂ i lekkich węglowodorów powinny spowodować wzrost objętości porów. Dodatek czynnika organicznego powoduje zauważalny wzrost objętości porów oraz powierzchni właściwej. Uzyskane profile dystrybucji wielkości porów sugerują, że dodatek polietylenoglikoli poprawił dyspersję miedzi, co wskazuje na lepsze osadzanie się cząstek tlenków miedzi i cynku wewnątrz porów. Wprowadzenie czynnika organicznego redukuje liczbę mikroporów na rzecz makroporów.

Profile TPR-H₂ przedstawione na wykresie 12c potwierdzają korzystny wpływ dodatków organicznych na przesunięcie szczytów redukcji miedzi. Dostępność do cząsteczek

osadzonej miedzi występującej w całej objętości katalizatora jest łatwiejsza, co ułatwia jej redukcję. Potwierdza to przesunięcie szczytu redukcji z 263°C do 227°C dla katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-100. Dodatkowo, wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polietylenoglikolu etylenowego, szczyt redukcji miedzi przesuwają się w stronę niższych temperatur. Ponadto ze wzrostem masy cząsteczkowej PEG, szczyt redukcji cynku zanika, co może wskazywać na przesunięcie szczytu redukcji cynku w kierunku niższych temperatur.

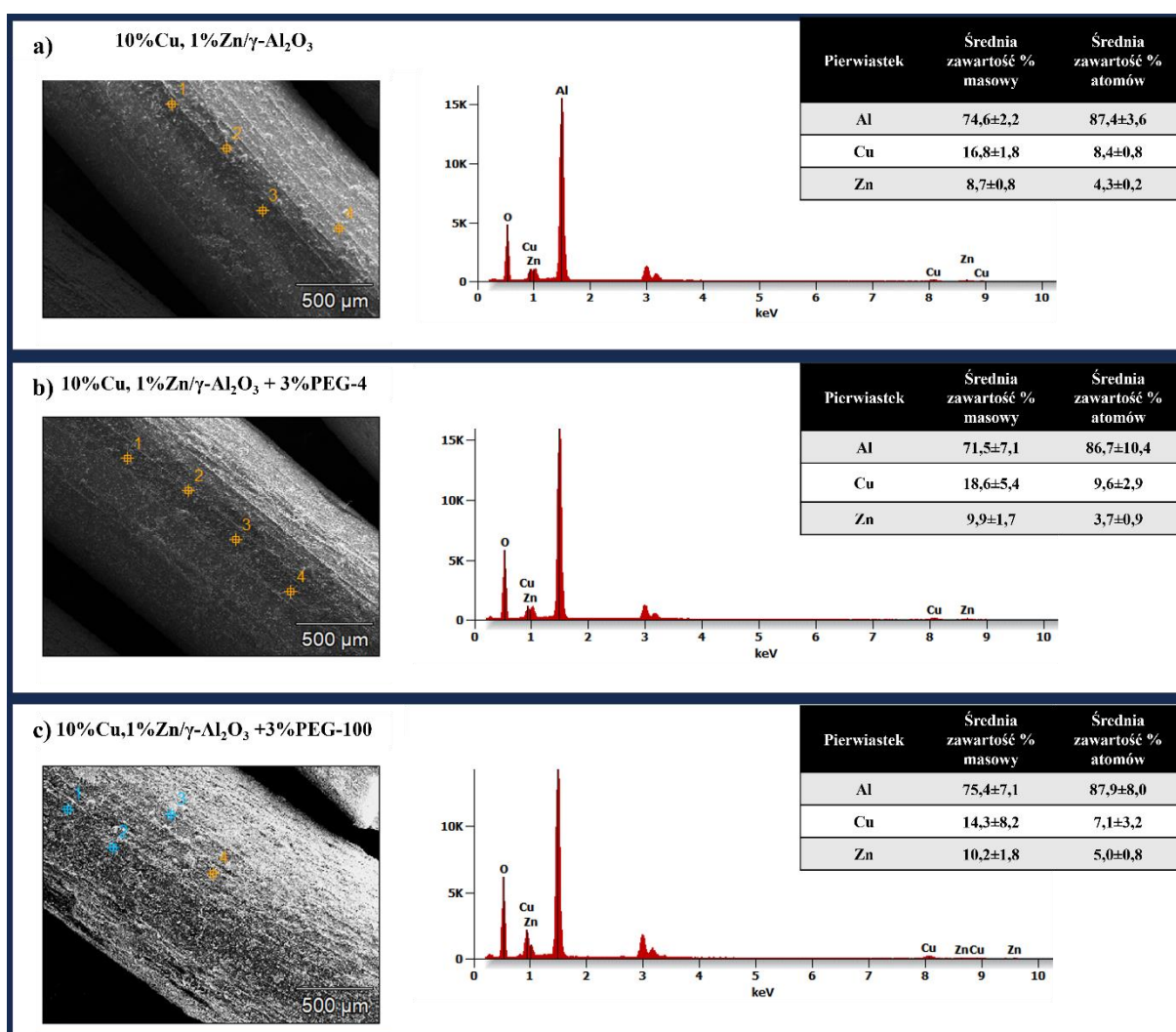
Wyniki dyspersji i powierzchni aktywnej miedzi uzyskane metodą chemisorpcji pulsacyjnej N₂O przedstawione w Tabeli 16 wskazują, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polietylenoglikolu, zmniejsza się dyspersja i powierzchnia właściwa miedzi w porównaniu do katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃.

Mikrofotografie SEM (Rysunek 13) przy powiększeniu 600x ukazują tworzenie się makroporów na powierzchni katalizatora z PEG-100. Dodanie czynników organicznych wpływa na agregację cząstek, stopniowo zwiększając ją wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PEG. Natomiast agregacja jest minimalna w katalizatorze bez PEG. Na podstawie mikrofotografii SEM można stwierdzić, że cząsteczki miedzi oraz cynku są związane z nośnikiem, co może ograniczać wymywanie i poprawiać aktywność.



Rysunek 13 Mikrofotografie SEM dla katalizatora 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃: bez PEG, z PEG-4 i z PEG-100

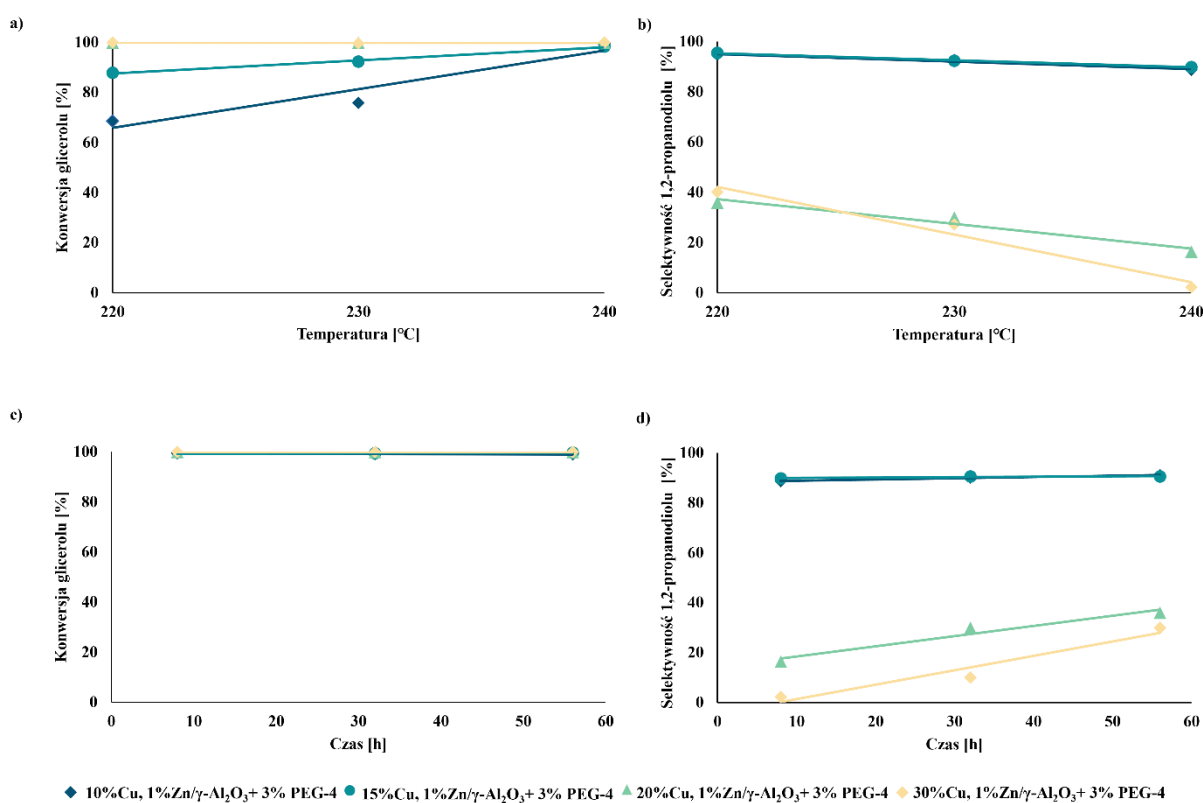
Rysunek 14 przedstawia wyniki analizy wykonanej techniką SEM-EDS na czterech losowych punktach wycłoczki katalizatora bez dodatku PEG (14a), katalizatora z dodatkiem PEG-4 (14b) i katalizatora z dodatkiem PEG-100. Na ich podstawie można stwierdzić zwiększoną zawartość cynku przy wyższej masie cząsteczkowej PEG. Zależność zawartości miedzi od rodzaju PEG nie jest jednoznaczna; PEG-4 zwiększa powierzchniową zawartość miedzi, podczas gdy PEG-100 ją zmniejsza, co może również wynikać z niedokładności techniki SEM-EDS. Wyższa zawartość miedzi i cynku na powierzchni tłumaczy zwiększoną aktywność katalizatora z dodatkiem PEG-4 w porównaniu do katalizatora bez dodatku czynników organicznych.



Rysunek 14 Wyniki analizy SEM-EDS katalizatorów 10%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃: a) bez PEG, b) z PEG-4, c) z PEG-100

4.8. Wpływ ilości miedzi w katalizatorze Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 na reakcje hydrogenolizy glicerolu

Centrum metaliczne jest kluczowym elementem katalizatora, który pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności 1,2-propanodiolu w reakcji hydrogenolizy glicerolu. Wysoka zawartość miedzi pozytywnie wpływa na dehydratację glicerolu, ale zwiększa również dehydratację 1,2-propanodiolu do 1-propanolu. Wyższe obciążenie miedzią wydłuża żywotność katalizatora, ale podnosi koszty produkcji²⁰³. Na Wykresie 13 przedstawiono wpływ masowej zawartości miedzi w zakresie 10-30% na przebieg procesu uwodornienia glicerolu.



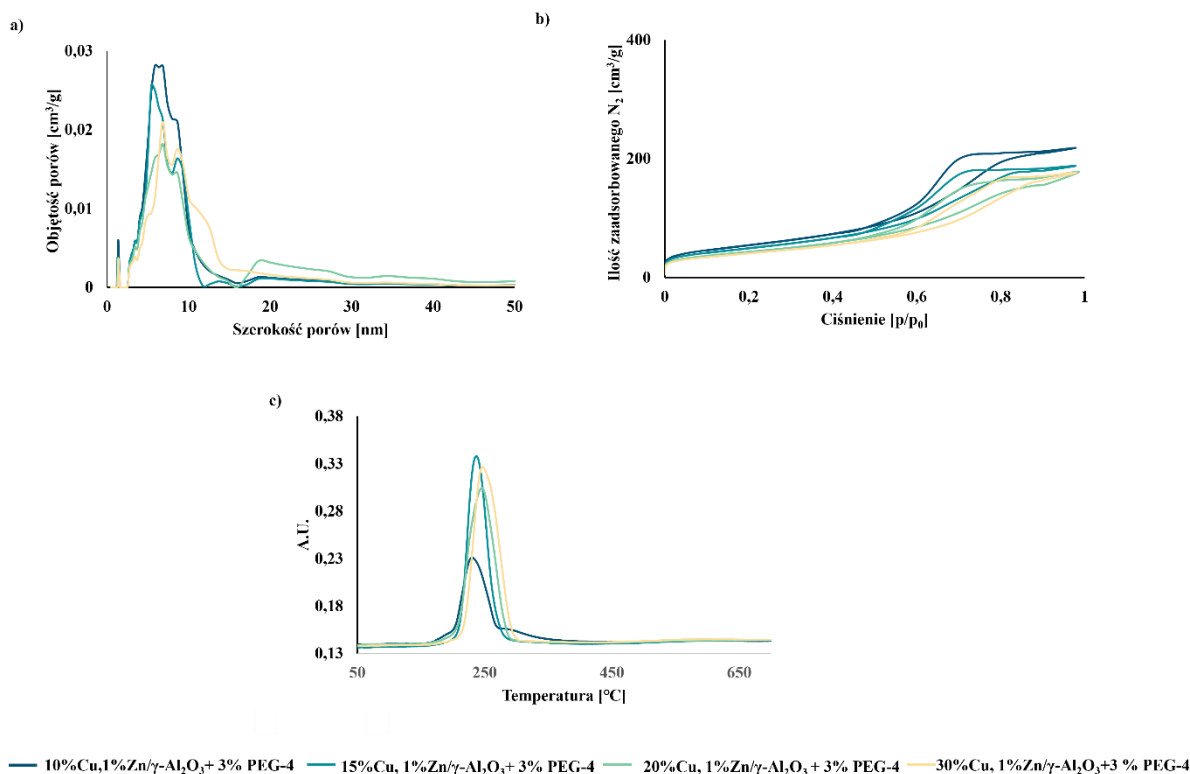
Wykres 13 Wydajność procesu uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne ilości miedzi: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Analizując wyniki przedstawione na Wykresie 13, najlepsze wyniki zaobserwowano dla katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4. Jednakże, występują minimalne różnice między zawartością miedzi na poziomie 10% i 15%. Katalizatory z wyższą zawartością miedzi 20% i 30% umożliwiały 100% konwersję, ale niższą selektywność, sugerując wtórne reakcje

prowadzące do powstawania 1-propanolu. Ilość produktu pośredniego acetolu, który zgodnie z mechanizmem reakcji powstaje wskutek odwodnienia glicerolu wskazuje na poprawę właściwości dehydratacyjnych dla katalizatorów z zawartością 20% i 30% miedzi, które prowadzą do produktów ubocznych z powodu zwiększonej liczby centr kwasowych Brönsteda. Procentowa zawartość masowa miedzi nie wpływa na powstawanie glikolu etylenowego. Wyższe dodatki miedzi zmniejszają liczbę centr kwasowych Lewisa i zwiększają liczbę centr kwasowych Brönsteda. Wcześniejsze badania również wykazały, że większy procent masy miedzi w badanym katalizatorze wpływa na redukcję liczby miejsc kwasowych Lewisa, zwiększając liczbę miejsc kwasowych Brönsteda¹⁸⁷. Zdecydowanie lepsze wydajności dla katalizatorów z zawartością miedzi wynoszącą 20% i 30% uzyskuje się przy wyższych przepływach. Wyniki tylko częściowo potwierdzają obserwacje Guo i in., którzy stwierdzili, że konwersja gliceryny wzrastała niemal proporcjonalnie do ilości miedzi, osiągając maksimum przy 2,7 mmol Cu/g Al₂O₃, po czym konwersja zmniejszała się wraz z dalszym wzrostem ilości metalu²⁰⁴.

Tabela 17 Właściwości powierzchniowe katalizatorów w zależności od zastosowanej ilości miedzi

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	192,5 ±2,2	0,344 ±0,018	0,0015 ±0,0018	5,5 ±0,2	8,8 ±0,3	10,97	70,67
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	174,2 ±2,2	0,296 ±0,014	0,0018 ±0,0006	5,1 ±0,2	7,9 ±0,5	10,35	66,51
20%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	152,2 ±1,4	0,280 ±0,009	0,00075 ±0,00012	5,5 ±0,3	8,9 ±0,4	8,00	51,59
30%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	143,3 ±1,4	0,277 ±0,048	0,00062 ±0,00032	6,1 ±0,8	10,1 ±1,1	4,06	26,17

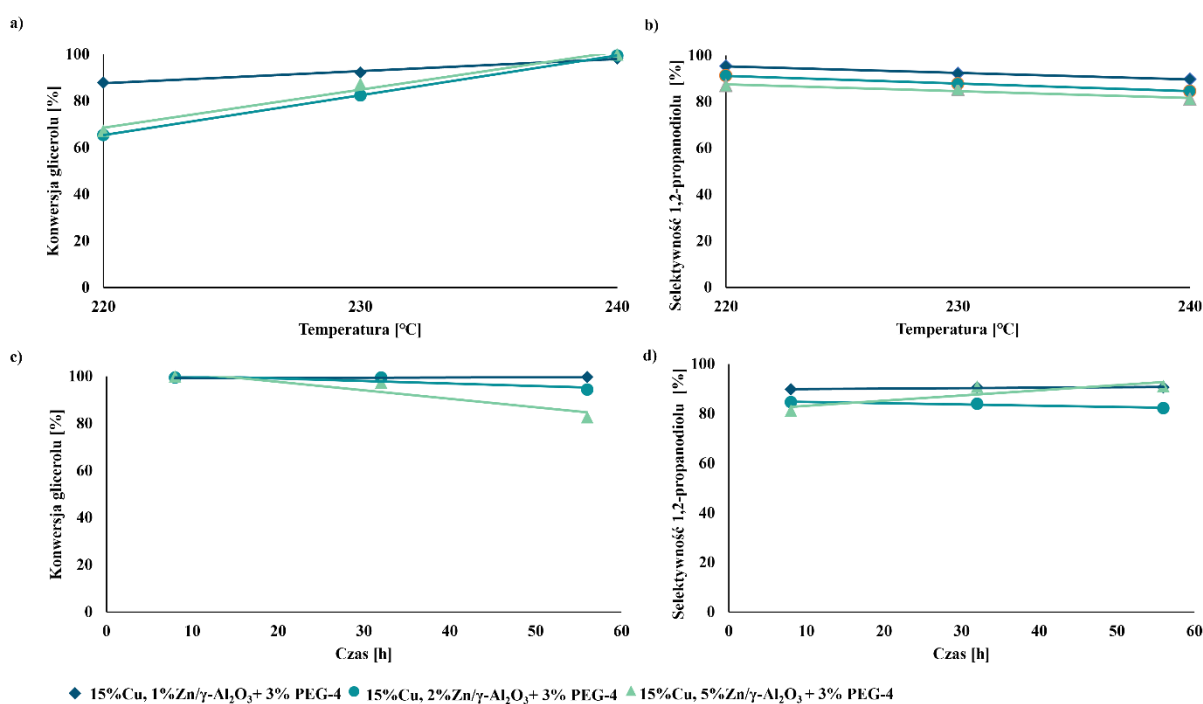


Wykres 14 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych uzyskane przy użyciu różnych ilości miedzi

Na podstawie izoterm katalizatorów Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 przedstawionych na wykresie 14b można zauważyć, że zawartość miedzi nie wpływa na typ izoterm. Większa zawartość tego metalu prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej oraz całkowitej objętości porów, co może być związane z blokowaniem porów przez osadzone cząstki miedzi i cynku. Podobne obserwacje zostały opisane w poprzednich badaniach²⁰⁵. Ponadto na podstawie profili TPR-H₂ przedstawionych na wykresie 14c można stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości miedzi szczyt redukcji miedzi przesuwa się w kierunku wyższych temperatur, co również zaobserwowano w poprzednich badaniach naukowych²⁰⁶. Jest to przypisywane tworzeniu się aglomeratów na powierzchni miedzi. Dodatkowo, wyższa zawartość miedzi skutkuje również nakładaniem się coraz intensywniejszych szczytów redukcji miedzi ze szczytem redukcji cynku. Wraz ze wzrostem zawartości miedzi, zarówno dyspersja, jak i powierzchnia aktywna miedzi maleją co potwierdzają dane przedstawione w Tabeli 17.

4.9. Wpływ ilości cynku w katalizatorze 15%Cu, Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 na reakcje hydrogenolizy glicerolu

Ponieważ dodatek tlenku cynku ułatwia adsorpcję wodoru na powierzchni miedzi oraz zapewnia stabilizację jej dyspersji²⁰⁷, postanowiłem zbadać wpływ ilości cynku (1, 2 i 5% mas.) w reakcji uwodornienia glicerolu. Zwiększenie zawartości cynku mogło pozytywnie wpłynąć na odwodnienie glicerolu i zwiększyć aktywność katalizatora. Jednak z powodu ograniczonych właściwości hydrotermalnych cynku, może to negatywnie wpływać na stabilność pracy katalizatora ze względu na proces wymywania, powodując spiekanie i dezaktywację katalizatora.



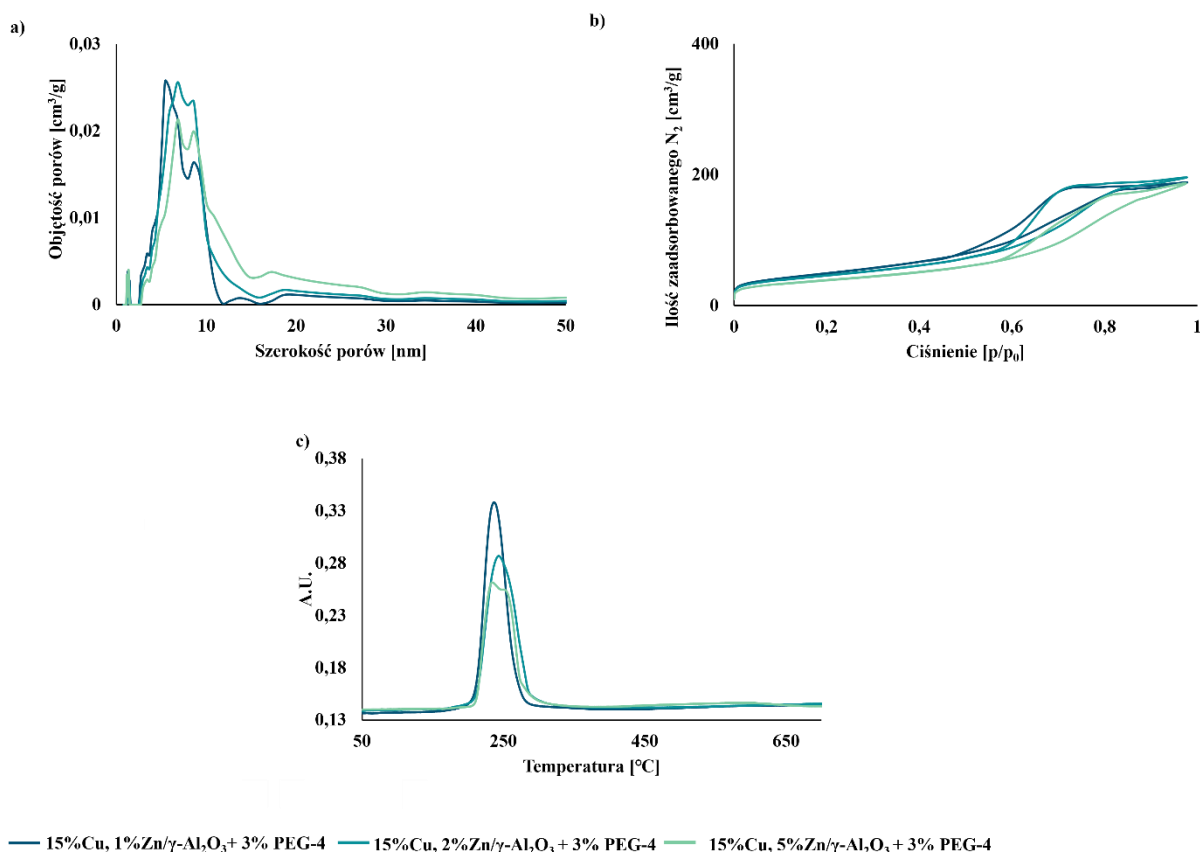
Wykres 15 Uwodornienie glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne ilości cynku: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) stabilność konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) selektywność w kierunku 1,2-propandiolu w funkcji czasu.

Na podstawie uzyskanych wyników (Wykres 15) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości cynku w katalizatorze 15%Cu, Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4, konwersja glicerolu wzrasta niezależnie od czasu. Jednak selektywność katalizatora wykazuje odwrotny efekt, osiągając najwyższą wartość przy najmniejszej ilości cynku w katalizatorze. To zjawisko sugeruje, że zwiększona ilość cynku, poprzez większą liczbę miejsc kwasowych Brönsteda, zwiększa kwasowość katalizatora, a tym samym zwiększa udział reakcji wtórnych powodując

wzrost zawartości w produkcie 1-propanolu i glikolu etylenowego. Wang i inni obserwowali podobny efekt²⁰⁸. Na podstawie Wykresu 15c można stwierdzić, że zwiększenie zawartości procentowej cynku w masie katalizatora skutkuje spadkiem stabilności katalizatora w reakcji uwodornienia glicerolu, co wynika z wyższego stopnia wymywania cynku. To z kolei może wynikać z gorszego wbudowywania cynku w strukturę katalizatora.

Tabela 18 Właściwości powierzchniowe katalizatorów w zależności od zastosowanej ilości cynku

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	174,2 ±2,2	0,296 ±0,014	0,0018 ±0,0006	5,1 ±0,2	7,9 ±0,5	10,35	66,51
15%Cu, 2%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	162,2 ±1,8	0,296 ±0,005	0,00190 ±0,00018	5,6 ±0,1	9,3 ±0,1	10,49	67,64
15%Cu, 5%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	137,1 ±1,3	0,292 ±0,019	0,0017 ±0,0009	6,5 ±0,3	10,9 ±0,5	10,61	68,42



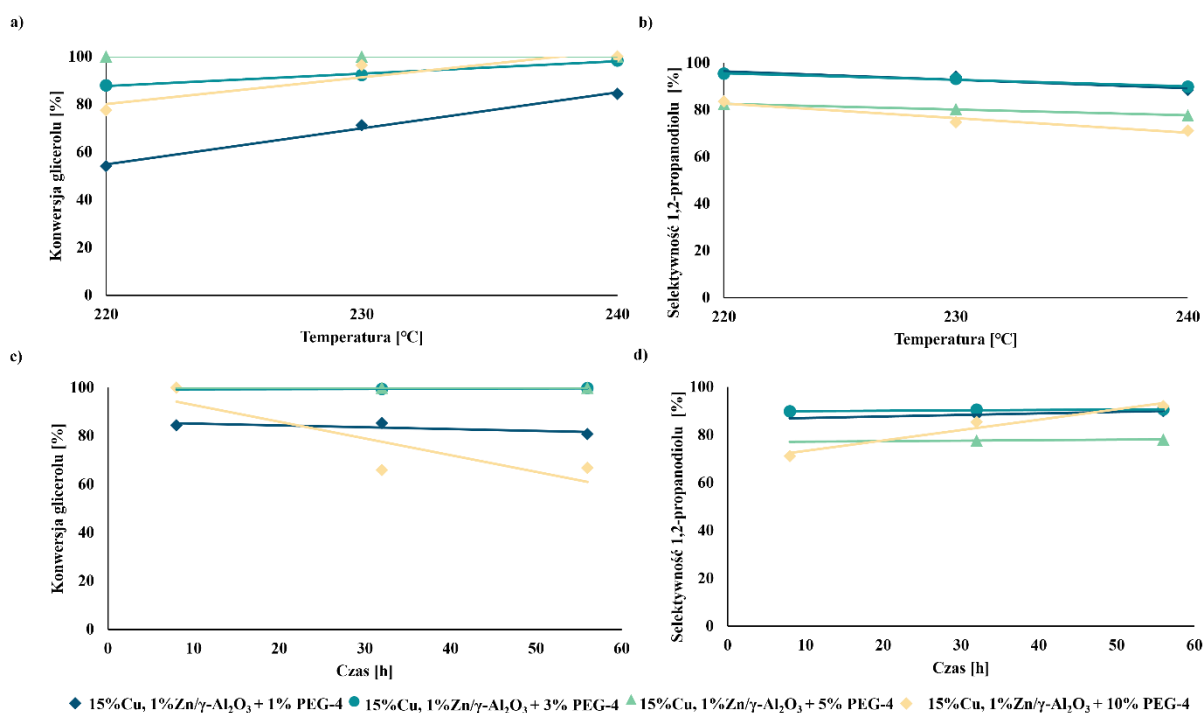
Wykres 16 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze $-196,15^{\circ}\text{C}$, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych uzyskane przy użyciu różnych ilości cynku

Badania fizykochemiczne (Wykres 16) potwierdziły podobny wpływ zawartości cynku na powierzchnię właściwą i objętość porów jaki zaobserwowano w przypadku zawartości masowej miedzi. Efekt ten jest mniej wyraźny dla cynku z powodu jego niższej zawartości. Dla katalizatora o zawartości cynku wynoszącej 5% masy, zaobserwowano zwiększoną liczbę porów o średnicy około 20 nm (Wykres 16a i 16b). Efekt ten można przypisać uwolnieniu większej ilości dwutlenku węgla podczas procesu kalcynacji, pochodzącego z rozkładu prekursora cynku używanego w syntezie katalizatora. Ponadto katalizatory z wyższą zawartością cynku mają także inne profile izotermy adsorpcji-desorpcji, szczególnie w zakresie p/p_0 od 0,6 do 0,8, co wskazuje na zwiększoną obecność mezoporów. Dodatkowo, na podstawie profilu TPR-H₂ (Wykres 16c), zaobserwowano pojawienie się pików redukcji cynku przy wyższym obciążeniu tym metalem. Zgodnie z literaturą, zmniejszenie stosunku Cu/Zn prowadzi do zmniejszenia rozmiaru cząstek CuO. Ponadto wraz ze wzrostem masy cynku, intensywność pików redukcji maleje. Przy zawartości cynku wynoszącej 5% masy,

zaobserwowano pik w okolicach 570°C odpowiadający spinelom miedziowo-cynkowo-glinowym²⁰⁹. Na poprawę dyspersji przy większej zawartości cynku w katalizatorze wskazują wyniki przedstawione w Tabeli 18. Wraz ze wzrostem zawartości cynku zwiększą się zarówno dyspersja miedzi jak i powierzchnia aktywna miedzi.

4.10. Wpływ ilości PEG-4 na aktywność i selektywność katalizatora w reakcji hydrogenolizy glicerolu

Dodatek 3% masowych PEG-4 do syntezy znacząco poprawił aktywność katalizatora, nie wpływając negatywnie na jego selektywność w syntezie 1,2-propanodiolu z glicerolu. Jednakże, wzrost ilości PEG-4 powoduje również zwiększenie produkcji CO₂, dlatego ilość PEG-4 powinna być również dobrana zarówno pod względem ekonomicznym oraz ekologicznym. Wpływ ilości PEG-4 w zakresie od 1 do 10% masowych na reakcję hydrogenolizy glicerolu przedstawiono na Wykresie 17.



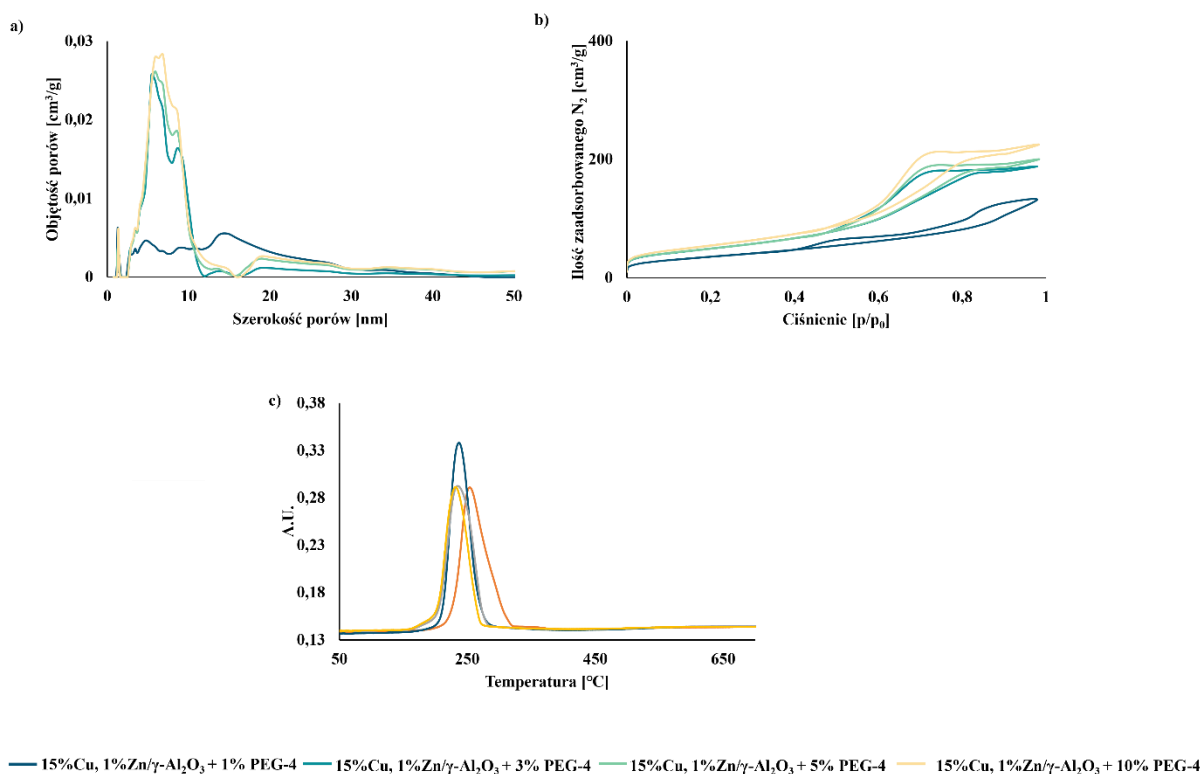
Wykres 17 Proces uwodornienia glicerolu z użyciem katalizatorów opartych o różne ilości PEG-4: a) wpływ temperatury na konwersję glicerolu, b) wpływ temperatury na selektywność 1,2-propanodiolu, c) zmiana stopnia konwersji glicerolu w funkcji czasu, d) zmiana selektywności katalizatora w kierunku 1,2-propanodiolu w funkcji czasu. Warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Katalizatory z 3% i 5% masową zawartością PEG-4 osiągnęły najwyższe wskaźniki konwersji glicerolu. Skrajne ilości PEG-4 (1 i 10%) wpływają niekorzystnie na aktywność, co może być związane z gorszą dostępnością do centr aktywnych w przypadku katalizatora 1% PEG-4 oraz gorszą dyspersją w przypadku katalizatora zawierającego 10% PEG-4. Niższe zawartość PEG-4 dodanego w czasie syntezy powodowały osiągnięcie wyższej selektywności otrzymywania 1,2-propanodiolu. Testy stabilności pracy katalizatora (Wykres 17c, 17d)

potwierdziły spadek aktywności katalizatorów zawierających 1 oraz 10% PEG-4, co może wynikać z łatwiejszego wymywania fazy aktywnej z tych katalizatorów.

Tabela 19 Właściwości powierzchniowe katalizatorów w zależności od zastosowanej ilości PEG-4

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 1% PEG-4	135,0 ±2,1	0,210 ±0,014	0,0044 ±0,0006	5,8 ±0,1	9,7 ±0,2	10,87	70,04
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4	174,2 ±2,2	0,296 ±0,014	0,0018 ±0,0006	5,1 ±0,2	7,9 ±0,5	10,35	66,51
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 5% PEG-4	174,3 ±2,0	0,315 ±0,006	0,0017 ±0,0008	5,2 ±0,1	8,5 ±0,1	9,29	59,84
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 10% PEG-4	192,8 ±2,2	0,354 ±0,005	0,0017 ±0,0004	5,4 ±0,2	8,7 ±0,3	8,24	53,13

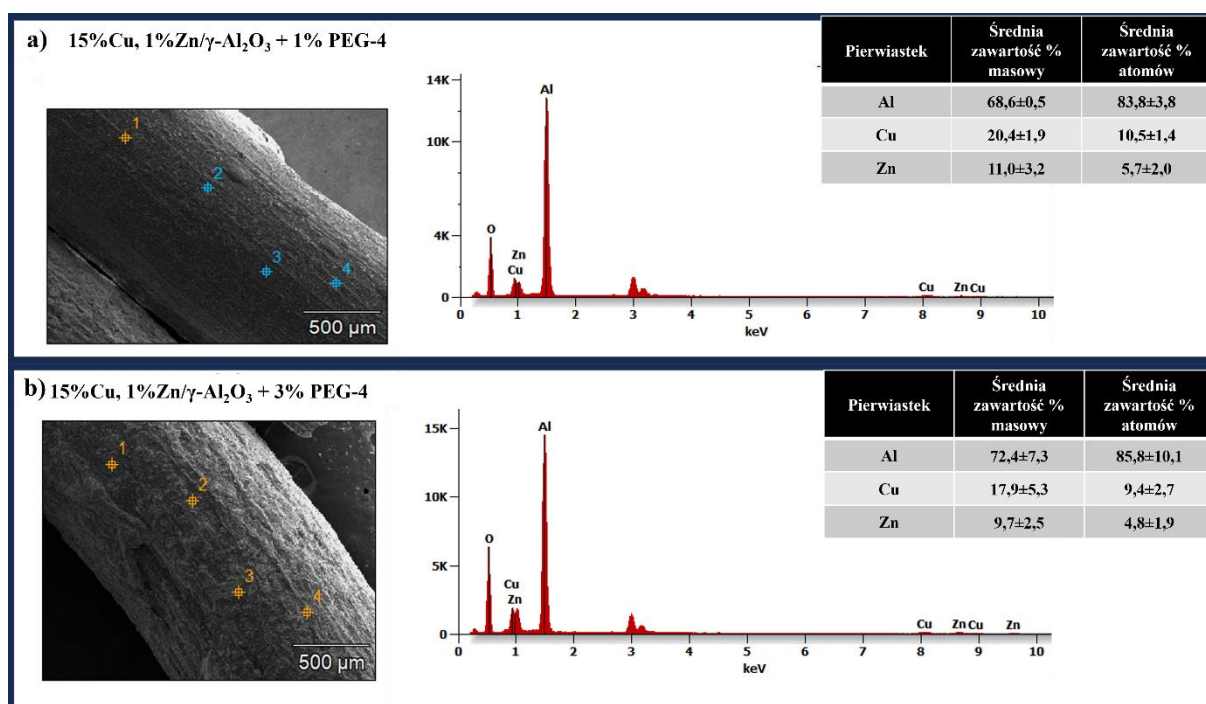


Wykres 18 Analiza porowatości metodą sorpcji azotu w temperaturze -196,15°C: a) rozkład wielkości porów, b) izotermy adsorpcji azotu katalizatorów miedziowych w temperaturze -196,15°C, c) profile TPR-H₂ katalizatorów miedziowych uzyskane przy użyciu różnych ilości PEG-4

Na podstawie wyników przedstawionych na Wykresie 18a nie zaobserwowano zmian w izotermie adsorpcji w zależności od ilości PEG-4. Jednak wraz ze wzrostem ilości tego organicznego czynnika zwiększyła się całkowita objętość porów i powierzchnia właściwa katalizatora, podczas gdy objętość mikroporów zmniejszyła się. Jeśli chodzi o L_a i L_m , najwyższe wartości uzyskano dla katalizatora z 1% PEG-4. Może to być spowodowane utrudnioną desorpcją tlenu azotu powstającego w wyniku rozkładu prekursorów fazy aktywnej.

Zwiększenie ilości PEG-4 spowodowało przesunięcie szczytu redukcji w kierunku wyższych temperatur (Wykres 18c). Sugeruje to, że zwiększenie ilości czynnika protwórczego wpływa niekorzystnie na dyspersję, powodując powstanie większej ilości agregatów fazy aktywnej. Potwierdzono także, pogorszenie dyspersji oraz powierzchni aktywnej metalu pod wpływem zwiększenia ilości czynnika organicznego (Tabela 19).

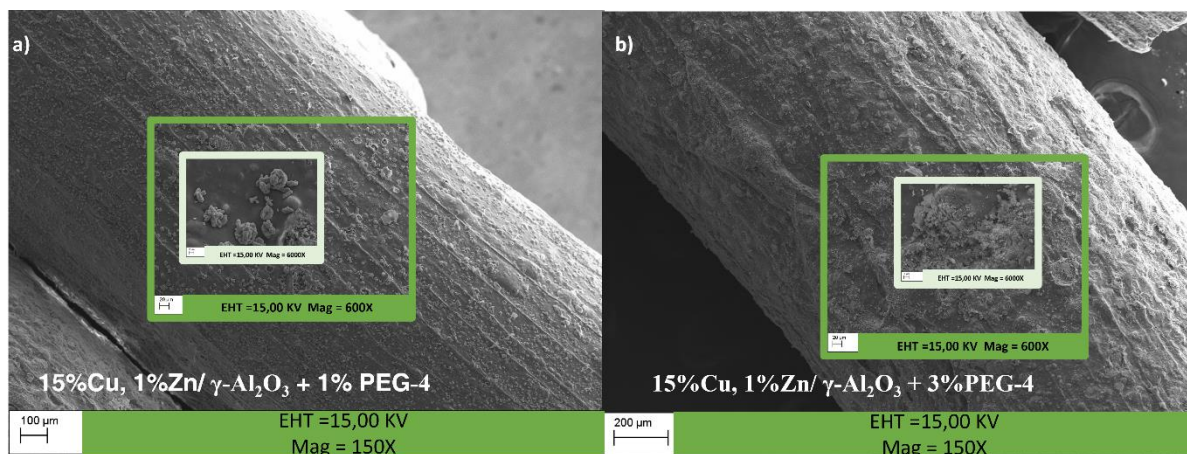
Aby określić wpływ ilości PEG-4 na dyspersję miedzi i cynku na powierzchni, przeprowadzono badania z zastosowaniem techniki SEM-EDS (Rysunek 15).



Rysunek 15 Wyniki analizy SEM-EDS katalizatorów 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃: a) z 1% PEG-4 b) z 3% PEG-4

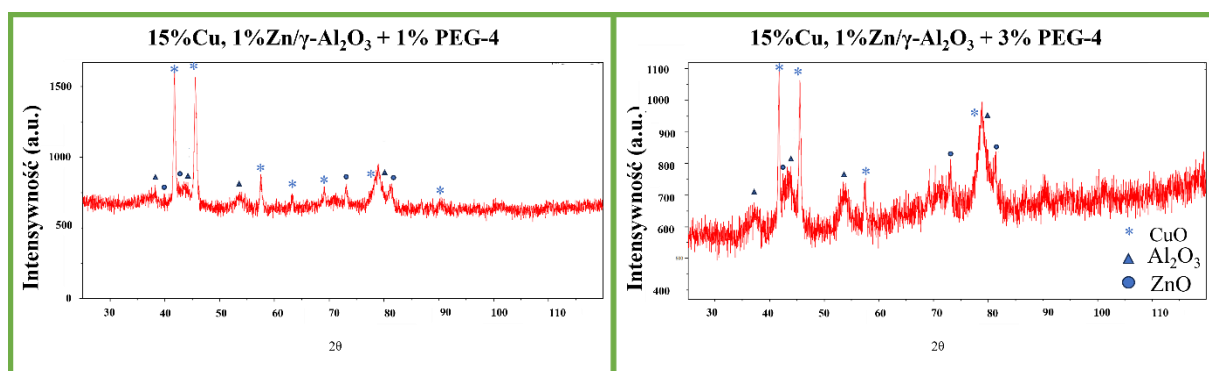
Zaobserwowano wyraźną korelację – wraz ze wzrostem ilości PEG-4 zawartość miedzi i cynku na powierzchni maleje. Wyniki sugerują, że zwiększenie ilości czynnika organicznego powoduje, że większa ilość cynku jest osadzana głębiej w porach. Powoduje to wzrost stabilności pracy oraz ograniczenie efektu wymywania. Oceniono również wpływ ilości

czynnika organicznego na strukturę z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (Rysunek 16).



Rysunek 16 Wyniki analizy SEM katalizatorów 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃: a) z 1% PEG-4 b) z 3% PEG-4

Mikrofotografie SEM ujawniły zróżnicowaną dyspersję fazy aktywnej, co może mieć pozytywny wpływ na aktywność katalizatora dla 3% PEG-4, dzięki synergicznemu oddziaływaniu cynku i miedzi. Ponadto widoczna jest różnica w ilości defektów w obu strukturach, co wynika z dyfundowania dwutlenku węgla podczas procesu kalcynacji. Zjawisko to może wpływać niekorzystnie na wytrzymałość mechaniczną, jednocześnie ułatwiając dostęp do centr aktywnych cząsteczkom glicerolu. Przeprowadzono również badania XRD dotyczące wpływu ilości PEG-4 na strukturę krystaliczną (Rysunek 17).



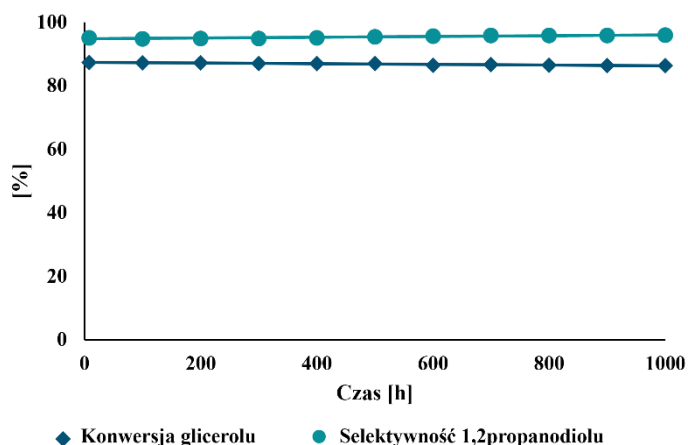
Rysunek 17 Wyniki analizy XRD katalizatorów 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃: a) z 1% PEG-4 b) z 3% PEG-4

Na podstawie uzyskanych danych nie jest widoczny wpływ ilości czynnika organicznego na strukturę krystaliczną katalizatorów. Główne zidentyfikowane składniki to

tlenek glinu (w fazie gamma), tlenek cynku i tlenek miedzi. Ostro zaznaczone piki CuO oraz ZnO, zwłaszcza w przypadku ilości 3% PEG-4 wskazują na wysoką krystaliczność tych faz.

4.11. Stabilność katalizatora w teście trwającym 1000 godzin

Jednym z kluczowych elementów komercjalizacji katalizatora stacjonarnego jest stabilność jego działania. Żywotność złoża wpływa na ekonomikę procesu, ponieważ wymiana katalizatora jest najbardziej opłacalna podczas okresu postojowego zakładu. Dlatego praktyka przemysłowa zakłada, że minimalna żywotność katalizatora wynosi jeden rok. Do stopniowej dezaktywacji katalizatora przyczynia się kilka czynników, w tym wymywanie fazy aktywnej, koksowanie lub utrata właściwości mechanicznych prowadząca do zwiększenia oporów złoża. W związku z tym, długoterminowe testy katalizatorów są niezbędne do wprowadzenia nowego katalizatora na rynek. Test 1000 godzin pracy katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃+ 3% PEG-4 przedstawiono na Wykresie 19.



Wykres 19 Stabilność procesu hydrogenolizy glicerolu przeprowadzonego na katalizatorze 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 w teście 1000-godzinnym (T = 220°C, p = 8 MPa, LHSV = 0,33 h⁻¹). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Po 1000 godzinach pracy katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 uzyskano selektywność na poziomie 95,9% względem 1,2-propanodiolu, przy konwersji glicerolu wynoszącej 86,5%. Nie zaobserwowano znaczących spadków aktywności katalizatora. Skład produktu nie wykazał wzrostu ilości 1-propanolu i 1,2-etanodiolu, co sugeruje brak zwiększonej kwasowości katalizatora. Porównanie uzyskanych wartości z przykładami podanymi w patentach BASF i ADM są trudne ze względu na różnice w surowcach. W przypadku BASF użyto mieszaniny zawierającej 27% glicerolu, 70% metanolu i 3% wody, a hydroliza prowadzona była w temperaturze 295°C pod ciśnieniem wodoru 25 MPa na

katalizatorze składającym się z tlenku miedzi, tlenku glinu i tlenku manganu, osiągając konwersję na poziomie 99,9% i selektywność względem 1,2-propanodiolu wynoszącą 87,6%⁸⁷. Natomiast w procesie ADM użyto katalizatora typu miedzi RANEY firmy W.R. Grace w temperaturze 205°C i ciśnieniu wodoru 13,1 MPa. Surowiec składał się z 72% propanodiolu i 28% glicerolu, osiągając konwersję glicerolu na poziomie 98% i selektywność wynoszącą 93,8%⁹⁰. W obu przypadkach uzyskałem selektywność względem 1,2-propanodiolu wyższą niż w opisanych przykładach patentowych i przy użyciu wyższego stężenia glicerolu (90% mas.) w surowcu. Oznacza to, że opracowany katalizator ma potencjał do komercjalizacji i posiada porównywalne lub wyższe aktywności i wyższe selektywności od stosowanych komercyjnie katalizatorów.

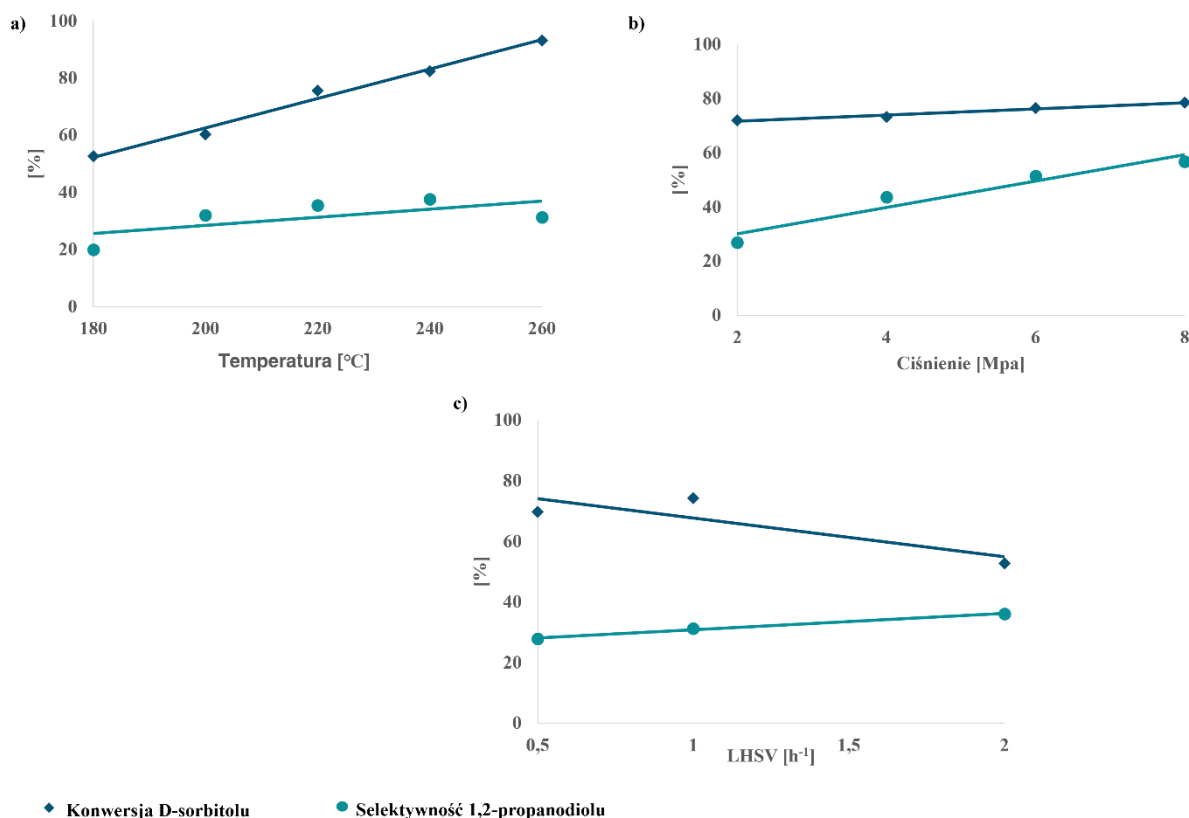
Spadek aktywności z 87,3% na 86,3% w ciągu 1000 godzin testów może wynikać z powolnego procesu wymywania miedzi. Na podstawie analizy ICP obliczono, że zawartość miedzi zmniejszyła się o 8% w porównaniu do wartości początkowej, co sugeruje, że katalizator zawiera wystarczającą jej ilość, aby pracować stabilnie przez długi czas. Analiza fizykochemiczna również potwierdziła, że w czasie pracy z powierzchni katalizatora następuje wymywanie fazy aktywnej jednak w ograniczonym stopniu, na co wskazuje wzrost powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów (Tabela 20). Ponadto wyniki z analizy elementarnej potwierdziły brak występowaniu koksu na powierzchni katalizatora.

Tabela 20 Właściwości powierzchniowe katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 użytego w próbie 1000 godzin

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 („świeży”)	174,2 ±2,2	0,296 ±0,014	0,0019 ±0,0006	5,1 ±0,2	7,8 ±0,4
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 („przepracowany”)	176,8 ±1,3	0,308 ±0,026	0,0010 ±0,0007	4,6 ±0,2	7,5 ±0,5

4.12. Hydrogenoliza D-sorbitolu

W dalszej części pracy doktorskiej przeprowadzono badania dotyczące wykorzystania opracowanego katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4 w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu. Miały one na celu dywersyfikację surowców opracowywanych przez Sieć Badawczą Łukasiewicz Instytut Ciepłej Syntezy Organicznej "Blachownia" podobnie jak w przypadku technologii firmy ADM, co daje większe możliwości reagowania na zmianę cen na rynku surowców chemicznych. Ponadto cena glicerolu wzrosła w ostatnich latach co wynika z większego zagospodarowania tego surowca przez przemysł chemiczny poprzez opracowanie nowych technologii. Jednakże, według mechanizmu reakcji hydrogenolizy D-sorbitolu, istnieje możliwość występowania kilkunastu reakcji ubocznych/następczych, które znacznie obniżają zawartość 1,2-propandiolu w produkcie. W związku z tym, ogromnym wyzwaniem jest otrzymanie z wysoką selektywnością 1,2-propandiolu mając na względzie różnice dotyczące najkorzystniejszego typu nośnika i jego kwasowości, rodzaju fazy aktywnej czy promotora dla procesu hydrogenolizy D-sorbitolu oraz glicerolu, które omówiono w rozdziałach 3.3.2. oraz 3.3.3.2. Na Wykresie 20 przedstawiono wyniki z przeprowadzonych prób w skali laboratoryjnej dotyczące określenia wpływu temperatury, ciśnienia oraz przepływu na proces hydrogenolizy D-sorbitolu.



Wykres 20 Hydrogenoliza D-sorbitolu przeprowadzona na katalizatorze, 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4; a) wpływ temperatury (p = 8 MPa, LHSV = 0,5 h⁻¹), b) wpływ ciśnienia (T = 220°C, LHSV = 0,5 h⁻¹), c) wpływ LHSV (T = 220°C, p = 8MPa). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

Najwyższą konwersję D-sorbitolu uzyskano dla temperatury wynoszącej 260°C, natomiast najwyższą selektywność w kierunku 1,2-propanodiolu dla temperatury 240°C. Widoczna jest zależność, że wraz ze wzrostem temperatury, wzrasta konwersja D-sorbitolu. Natomiast selektywność spada wraz ze wzrostem temperatury powyżej 240°C, co wskazuje na nasilenie się reakcji następczych/ubocznych. Ma to związek z silniejszym rozrywaniem się wiązania węgiel-węgiel w cząsteczce D-sorbitolu. Analiza wyników przedstawionych na Wykresie 20b wskazuje, że zwiększenie ciśnienia wodoru korzystnie wpływa na konwersję oraz selektywność katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4 w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu. Wraz ze zwiększeniem się stosunku LHSV konwersja spada, natomiast wzrasta selektywność, co może wynikać z ograniczenia występowania reakcji następczych/ubocznych ze względu na krótszy czas kontaktu. Na podstawie wyników można stwierdzić, że wzrost LHSV powoduje pojawienie się nawet do 12% glicerolu, co sugeruje, że aktywność katalizatora jest ograniczona na etapach odwodnienia oraz uwodornienia tego produktu pośredniego do 1,2-propanodiolu. W związku z tym w celu uzyskania wyższych konwersji konieczna jest

modyfikacja katalizatora poprzez między innymi wzrost jego kwasowości oraz ilości centr metalicznych²¹⁰.

Na podstawie wyników analiz fizykochemicznych przedstawionych w Tabeli 21 nie zaobserwowano oznak zakokoksowania lub utraty właściwości mechanicznych. Ponadto wyniki z analizy elementarnej również potwierdziły brak występowaniu koksu na powierzchni katalizatora.

Tabela 21 Właściwości powierzchniowe katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 użytego w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu

Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 („świeży”)	173,2 ±1,9	0,292 ±0,011	0,00131 ±0,00029	5,2 ±0,1	7,9 ±0,2
15%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% PEG-4 („przepracowany”)	173,8 ±1,3	0,299 ±0,015	0,00112 ±0,00028	5,0 ±0,2	7,9 ±0,4

Otrzymane wyniki, w porównaniu do istniejących w literaturze wykazują wyższą konwersję i selektywność, zwłaszcza mając na względzie użycie wyższego stężenia surowca (50% mas wodnego roztworu D-sorbitolu) i są porównywalne do przedstawionych w patencie firmy ADM. Jednakże, istnieje szereg różnic pomiędzy hydrogenolizą glicerolu oraz sorbitolu, dotyczących parametrów pracy katalizatora oraz sposobu oczyszczania produktu. W związku z tym proces hydrogenolizy glicerolu oraz sorbitolu na opracowanym katalizatorze jest ekonomicznie nieuzasadniony w chwili obecnej.

4.13. Skalowanie preparatyki katalizatora

W celu komercjalizacji opracowanego katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 konieczne jest przeskalowanie technologii jego produkcji. W niniejszym rozdziale zostały przedstawione badania dotyczące zmiany sposobu wytlaczania katalizatora, z ręcznej wytlaczarki tłokowej na wytlaczarkę dwuślimakową (RES-2P/12A firmy Zamak Mercator). W praktyce przemysłowej wykorzystuje się wytlaczarki ślimakowe, za pomocą, których w sposób ciągły można produkować stacjonarne katalizatory heterogeniczne. W przypadku wytlaczarek tłokowych mogą być również używane przemysłowo, jednak ich działanie jest okresowe. Oba rodzaje wytlaczarek znacząco różnią się zarówno pod względem budowy jak i sposobu działania. Główne różnice działania związane są ze sposobem transportu pasty pre-katalizatora wewnątrz wytlaczarki oraz siłą nacisku na dysze wytlaczarki. Nie ma możliwości doboru parametrów wytlaczania w przypadku ręcznej wytlaczarki tłokowej ze względu na jej okresowe działanie.

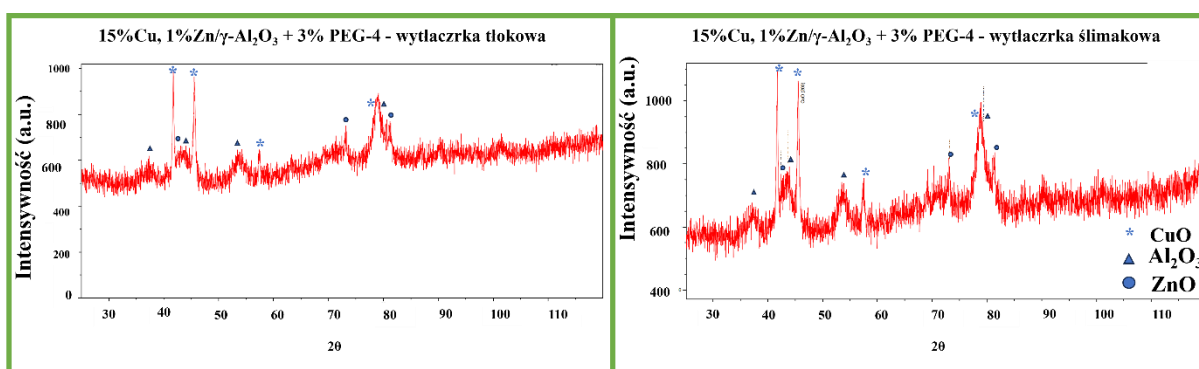
W pierwszej kolejności przeprowadzono badania dotyczące ustalenia parametrów pracy wytlaczarki dwuślimakowej. Dostosowano między innymi prędkość pracy ślimaków, co wpływało na ciśnienie wytwarzane na dyszę wytlaczarki, które dobrano na 2 MPa. Natomiast temperatura pracy ślimaków wynosiła 25°C. W ten sposób wytworzono dwie partie katalizatora (500 cm³ objętości) w celu oceny wpływu sposobu wytlaczania na właściwości katalizatora. Następnie przeprowadzono badania fizykochemiczne katalizatorów wytworzonych przy wykorzystaniu obu typów wytlaczarek. W Tabeli 22 przedstawiono właściwości powierzchniowe obu partii katalizatora.

Tabela 22 Właściwości powierzchniowe katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃+3% PEG-4 z wykorzystaniem dwóch różnych wytlaczarek

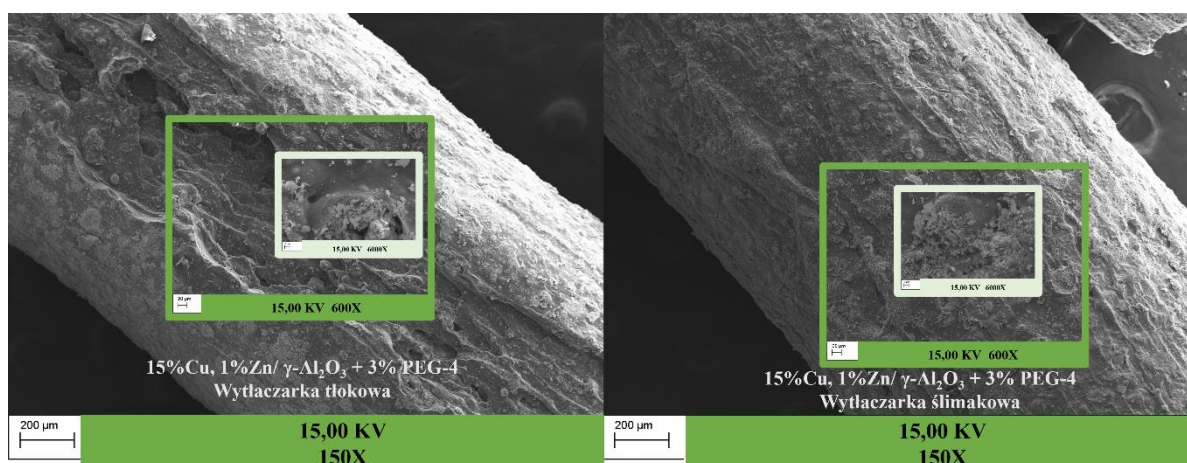
Katalizator	S _{BET}	V _T	V _{MIKRO}	L _A	L _M	D	S _{Cu}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[nm]	[nm]	%	m ² /g _{Cu}
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 („wytłaczarka tłokowa”)	174,2 ±2,2	0,296 ±0,014	0,0019 ±0,0006	5,1 ±0,2	7,8 ±0,4	10,35	66,51
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 („wytłaczarka ślimakowa”)	172,7 ±2,0	0,292 ±0,009	0,0014 ±0,0005	5,0 ±0,1	7,7 ±0,2	10,08	64,98

Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 22 można stwierdzić, że brak jest różnic w parametrach powierzchniowych wytworzonych partii katalizatora. Mimo wyższego ciśnienia na dyszy wylączarki nie obserwuje się znacznego zmniejszenia objętości porów, średniej szerokości porów oraz mediany szerokości porów. Ponadto można stwierdzić pogorszenie dyspersji miedzi dla katalizatora wytworzonego za pomocą wylączarki ślimakowej, co może wynikać z większej siły ścisku występującej podczas procesu wylączania.

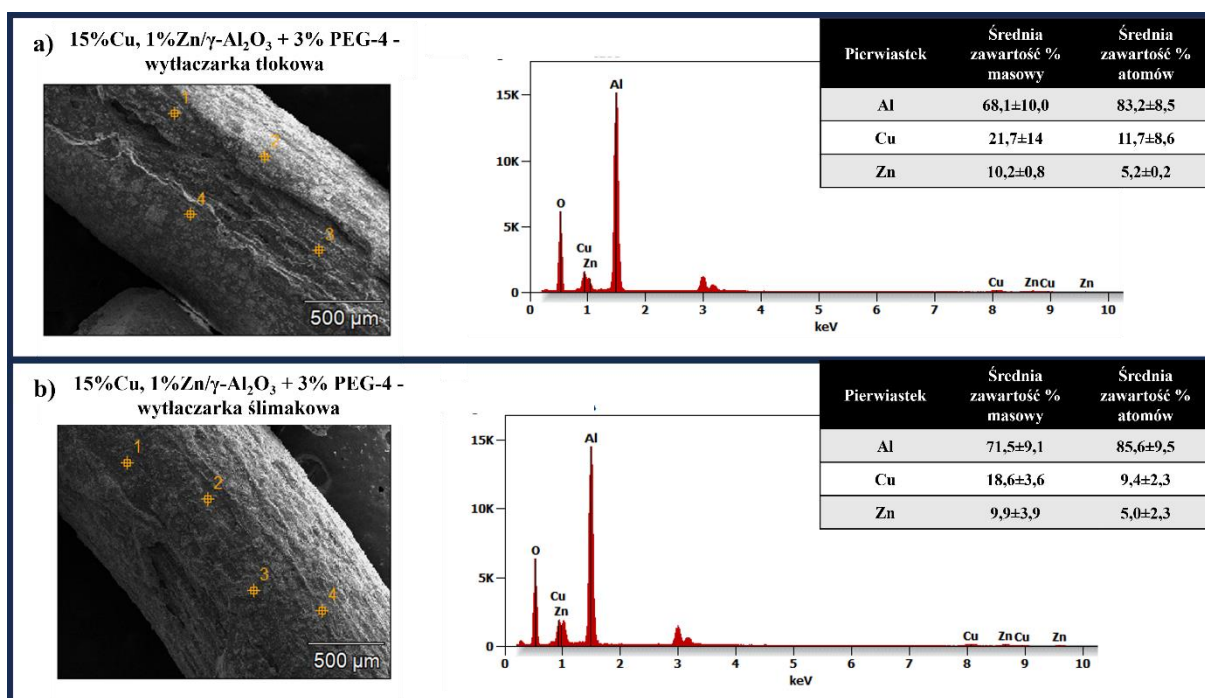
Przeprowadzono również badania wpływu sposobu wylączania katalizatora na właściwości katalizatora takie jak faza krystaliczna oraz morfologia powierzchni przy użyciu metody XRD (Rysunek 18) oraz metod SEM (Rysunek 19), SEM-EDS (Rysunek 20).



Rysunek 18 Wyniki analizy XRD katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 wytworzonego z wykorzystanie wylączarki: a) tłokowej, b) ślimakowej



Rysunek 19 Wyniki analizy SEM katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 wytworzonego z wykorzystanie wylączarki: a) tłokowej, b) ślimakowej



Rysunek 20 Wyniki analizy SEM-EDS katalizatorów 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 wytworzonych z wykorzystaniem wytłaczarki: a) tłokowej, b) ślimakowej

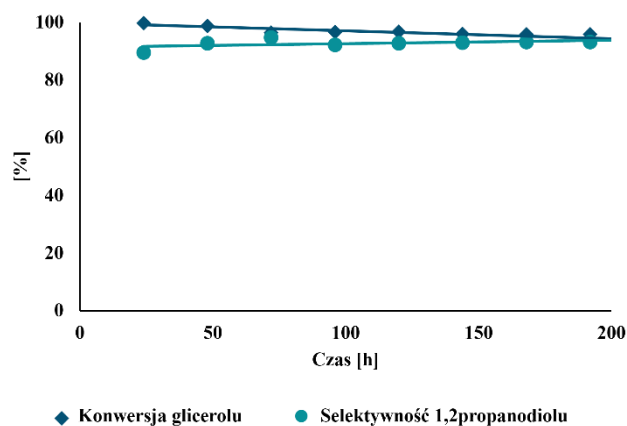
Na podstawie wyników można stwierdzić, że w przypadku wytłaczarki ślimakowej zmniejsza się ilość miedzi oraz cynku na powierzchni katalizatora w porównaniu do katalizatora wytworzonego za pomocą wytłaczarki tłokowej. Skład fazy krystalicznej w obu partiach katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 jest identyczny. Mikrofotografie SEM katalizatora wytworzonego za pomocą wytłaczarki tłokowej przedstawiają deformacje badanej wytłoczki, która powstała podczas wytłaczania większej partii katalizatora. Mogą one być spowodowane zmianą właściwości reologicznych, nierównomierną wilgotnością pasty lub zbyt długim czasem żelowania w trakcie procesu wytłaczania. Zastosowanie wytłaczarki ślimakowej może spowodować poprawę powtarzalności metody syntezy zwłaszcza w większej skali. W Tabeli 23 przedstawiono wyniki badania wytrzymałościowe przeprowadzone dla katalizatorów wytworzonych dwiema wytłaczarkami. Na podstawie wyników można stwierdzić, że prawie 2-krotnie zwiększyła się wytrzymałość mechaniczna otrzymanych wytłoczek katalizatora przy zastosowaniu wytłaczarki ślimakowej.

Tabela 23 Badania wytrzymałościowe katalizatorów otrzymanych za pomocą dwóch różnych wycłaczarek (liczba powtórzeń 3)

Katalizator	Wytrzymałość na zgniatanie [daN/mm]		Średni % masowy pozostałości po teście ścieralności
	Średnia	Odchylenie standardowe	[%]
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 („wycłaczarka tłokowa”)	4,4	1,5	97
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 („wycłaczarka ślimakowa”)	8,1	2,1	98,6

W kolejnym etapie badań wytworzono większą szarżę katalizatora 12 000 cm³, którą następnie przetestowano zarówno w skali laboratoryjnej, wielkolaboratoryjnej oraz ćwierćtechnicznej.

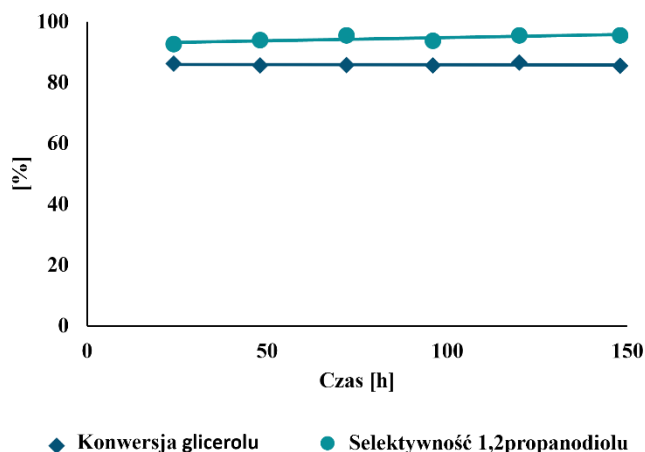
Wyniki z hydrogenolizy glicerolu przeprowadzonej z wykorzystaniem wytworzonej partii katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 w skali laboratoryjnej zostały przedstawione na Wykresie 21. Na podstawie wyników można stwierdzić, że przeskalowanie procesu preparatyki katalizatora nie wpłynęło negatywnie na aktywność i selektywność katalizatora stosowanego w procesie hydrogenolizy glicerolu. Wyższa wytrzymałość mechaniczna nie wpływa negatywnie na dostępność centr aktywnych znajdujących się w porach katalizatora, na co wskazuje skład ilościowy i jakościowy produktów ciekłych.



Wykres 21 Przebieg procesu hydrogenolizy glicerolu na katalizatorze 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 wytworzonym na wylączarce ślimakowej, proces prowadzono w temperaturze 220°C, przy ciśnieniu wodoru 8 MPa i LHSV = 0,33 h⁻¹. Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

4.14. Testy katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu w skali wielkolaboratoryjnej

W celu weryfikacji przydatności opracowanego katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 przeprowadzono badania skalowania procesu hydrogenolizy glicerolu na instalacji wielkolaboratoryjnej, w której ilość katalizatora w reaktorze trójfazowym wynosiła 200 cm³. Oznacza to 4-krotne przeskalowanie procesu hydrogenolizy w porównaniu do skali laboratoryjnej. Badania miały na celu określenie wpływu skali na aktywność i selektywność opracowanego katalizatora. Wyniki hydrogenolizy glicerolu przedstawiono na Wykresie 22. Można stwierdzić, że selektywność otrzymywania 1,2-propanodiolu była na podobnym poziomie jak w warunkach laboratoryjnych. Nie zauważono zwiększenia ilości glikolu etylenowego oraz solketalu, co może świadczyć o braku lokalnych przegrzań złoża (ilość produktów ubocznych w znacznym stopniu zależy od temperatury procesu). Natomiast można zauważyć spadek konwersji glicerolu, co może wynikać z gorszej dystrybucji cieczy na złożu katalizatora, która może wynikać między innymi z procesu „kanalikowania”, co wpływa na niecałkowite wykorzystanie złoża katalizatora znajdującego się w reaktorze. Badania ICP oraz analizy elementarnej potwierdziły brak znacznego wymywania miedzi oraz brak zakoksowania złoża.

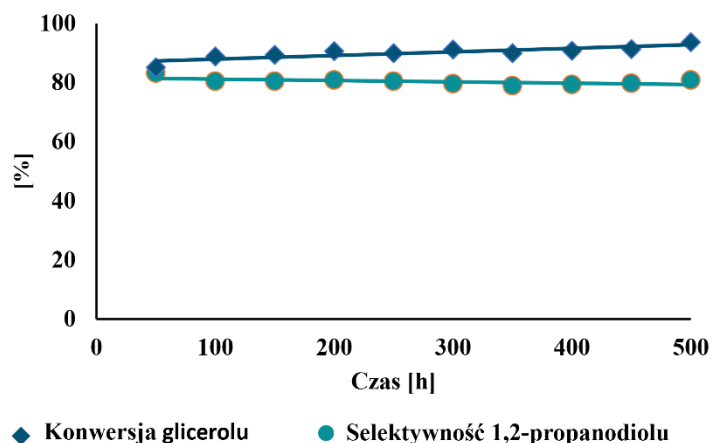


Wykres 22 Przebieg hydrogenolizy glicerolu na katalizatorze 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃ + 3% PEG-4 na instalacji wielkolaboratoryjnej (T = 220°C, p = 8 MPa, LHSV = 0,33 h⁻¹). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

4.15. Testy katalizatora w procesie hydrogenolizy glicerolu w skali ćwierćtechnicznej

Ostatnim elementem badań nad skalowaniem technologii hydrogenolizy glicerolu z wykorzystaniem opracowanego katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -Al₂O₃+ 3% PEG-4 były badania aktywności i selektywności katalizatora na instalacji ćwierćtechnicznej wyposażonej w reaktor przepływowy o objętości złoża stacjonarnego wynoszącego 10 000 cm³ oraz kompresor do recykulowania wodoru. Badania w większej skali produkcyjnej są podstawą zarówno do komercjalizacji technologii jak i samego katalizatora. Zdjęcia wykorzystanej instalacji, reaktora oraz załadowanego katalizatora przedstawiono na Rysunku 27. Badania nad aktywnością i selektywnością katalizatora trwały 500 godzin w systemie ciągłym. Wyniki przedstawiono na Wykresie 23. Można stwierdzić, że aktywność i selektywność opracowanego katalizatora jest podobna jak w przypadku instalacji wielkolaboratoryjnej oraz laboratoryjnej. Uzyskana selektywność 1,2-propanodiolu była wyższa niż w przypadku wyników przedstawionych w patentach firm BASF/Air Liquide oraz ADM. Dzięki wykorzystaniu recykulowanego wodoru zmniejszono ilość ewentualnych odpadów a przy tym nie stwierdzono negatywnego wpływu na złożę katalityczne. Niższa konwersja wynika ze słabego systemu dystrybucji cieczy, co powoduje niecałkowite wykorzystanie złoża katalizatora w reaktorze co zostało potwierdzone analizą elementarną wytlóczek katalizatora pobranych z różnych miejsc kosza katalizatora. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie systemu rozprysku cieczy (np. poprzez system dysz) lub zastosowanie częściowego recyklu produktu.

Spowoduje to bardziej równomierną pracę złoża katalitycznego oraz ograniczenie występowania tzw. "hot spotów". Podobne rozwiązanie jest stosowane w przypadku technologii firm BASF/Air Liquide. Rozwiązanie recyrkulacji części produktu sprawdzono w skali laboratoryjnej i potwierdzono jej skuteczność. Na podstawie badań ICP oraz analizy elementarnej zużytego katalizatora nie stwierdzono jego zakoksowania oraz nadmiernego wymywania fazy aktywnej z powierzchni katalizatora.



Wykres 23 Przebieg hydrogenolizy glicerolu na katalizatorze 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG4 na instalacji ćwierćtechnicznej, (T = 220°C, p = 8 MPa, LHSV = 0,33 h⁻¹). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

W Tabeli 24 przedstawiono uproszczony bilans masy z procesu hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu uzyskany podczas pracy na instalacji ćwierćtechnicznej z wykorzystaniem katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4. W bilansie połączono dane dotyczące produktów ubocznych w celu uproszczenia Tabeli 24. Uzyskane dane stanowią podstawę do badań destylacyjnych w celu oczyszczenia otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej do czystości wymaganej dla 1,2-propanodiolu o jakości farmaceutycznej. Ponadto stanowią również podstawę do opracowaniu projektu bazowego całej technologii.

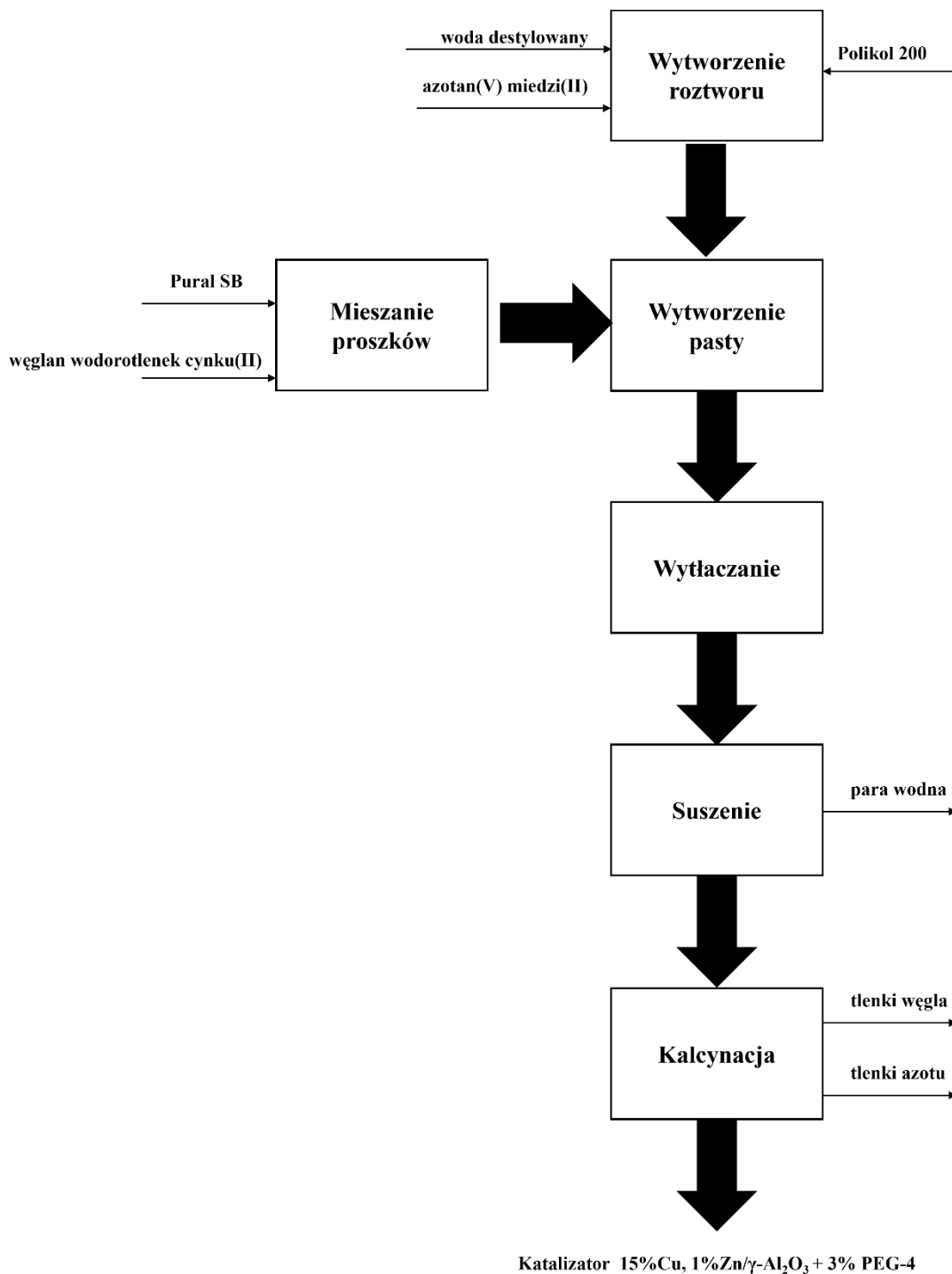
Tabela 24 Bilans masowy procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu w skali ćwierćtechnicznej

Nazwa strumieni					
	Glicerol procesowy	Wodór	Wodór cyrkulowany	Wodór reakcyjny	Mieszanka poreakcyjna
Stan skupienia	Ciecz	Gaz	Gaz	Gaz	Ciecz/Gaz
Jednostka	kg	kg	kg	kg	kg
Składnik:					
wodór	-	33,59	64,50	98,62	64,5
aceton	-	-	0,10	0,10	0,20
metanol	-	-	0,01	0,01	10,85
izopropanol	-	-	0,01	0,01	3,07
etanol	-	-	0,01	0,01	2,46
1-propanol	-	-	-	-	14,75
acetol	-	-	-	-	9,22
2-metylo-1,3-dioksolan	-	-	-	-	18,03
1,2-propanodiol	-	-	-	-	1110,90
solketal	-	-	-	-	2,66
1,2-etanodiol	-	-	-	-	32,78
diglikol propylenowy	-	-	-	-	30,52
glicerol	1835,20	-	-	-	286,37
inne	-	-	-	-	20,69
H ₂ O	203,90	-	0,53	0,53	530,18
Razem	2039,1	33,59	65,03	99,28	2137,18

5. Część wdrożeniowa

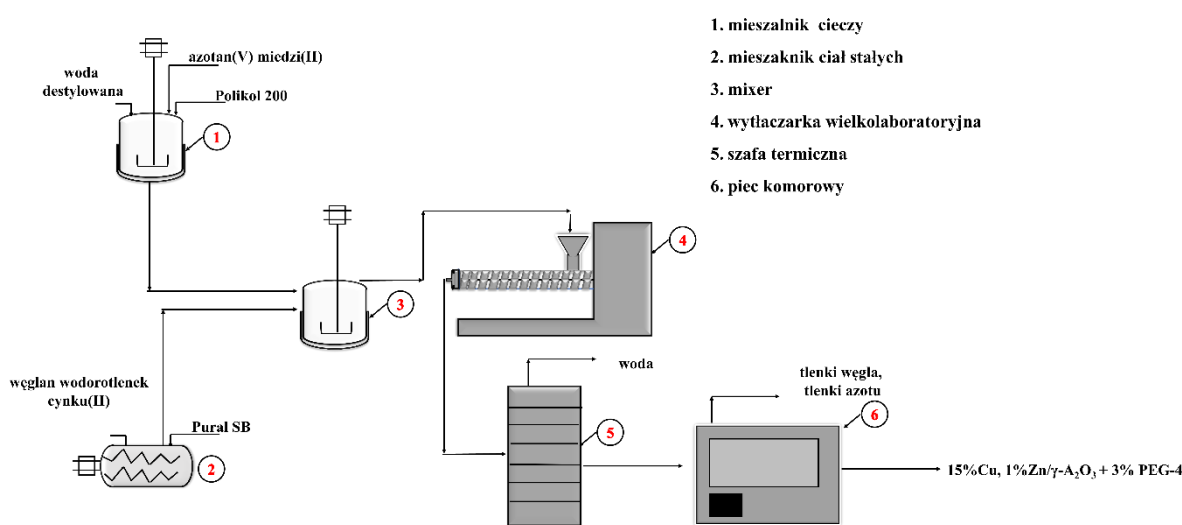
Prace doktorską realizowałem w ramach programu „doktorat wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w związku z tym podjęto szereg działań mający aspekt przedwdrożeniowy. Wdrożenie wyników realizowanych w ramach doktoratu wiąże się z trzema aspektami: z opracowanym katalizatorem, technologią otrzymywania 1,2-propanodiolu oraz komercyjnymi badaniami fizykochemicznymi dla katalizatorów miedziowych. Pierwszym aspektem działań przedwdrożeniowych było przygotowanie zgłoszeń patentowych dotyczących preparatyki katalizatora oraz procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu o jakości farmaceutycznej. W marcu 2023 roku Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polski udzielił Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytutowi Ciepłej Syntezy Organicznej "Błachownia" dwa patenty numer PL243075B1 i PL243076B1 dotyczące zarówno opracowanego katalizatora jak i technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu. Uzyskanie patentów stanowi pierwszy krok w komercjalizacji technologii na zasadzie komercjalizacji pośredniej. Kolejnym aspektem działań przedwdrożeniowych było opracowanie schematu ideowego procesu preparatyki katalizatora, który stanowi podstawę do opracowania, schematu technologicznego oraz projektu bazowego produkcji katalizatora. Na Rysunku 21 przedstawiono schemat ideowy procesu preparatyki, który składa się z następujących operacji jednostkowych: mieszanie roztworu, mieszanie w celu wytwarzania pasty pre-katalizatora, wytlaczanie suszenie oraz kalcynacja. Proces mieszania może odbywać się w dwóch lub trzech urządzeniach. Niezależnym aparatem musi być mieszalnik proszkowy ze względu na dostosowany do substancji stałych układ mieszania. W przypadku mieszania roztworu azotanu(V) miedzi(II) i polikolu 200 (nazwa handlowa stosowana przez PPC Exol dla PEG o średniej masie 200 Da) oraz wody destylowanej można zastosować mieszalnik ze stali kwasoodpornej. Jednakże istnieje możliwość wykorzystania mieszalnika do przygotowaniu roztworu do procesu wytworzenia pasty katalitycznej. W takim wariancie, konieczne jest dostosowanie układu mieszania ze względu na wyższą lepkość pasty w porównaniu do roztworu. W przypadku procesu suszenia konieczne jest zastosowanie układu wykraplania pary wodnej usuniętej podczas procesu suszenia w temperaturze 100°C. Ponadto istotną kwestią jest zagospodarowanie strumienia produktów ubocznych (tlenku węgla(II), tlenku węgla(IV), tlenku azotu(II), tlenku azotu(IV)) uzyskanych podczas procesu kalcynacji. Jedną z możliwości oczyszczenia gazów poprocesowych jest zastosowanie metod absorpcyjnych w roztworach alkalicznych lub adsorpcyjnych na zeolitach. Tlenki azotu mogą zostać potencjalnie wykorzystane do produkcji kwasu azotowego w zakładach Grupy Azoty.

W czasie realizacji doktoratu wysłano próbki katalizatora do firm takich jak Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Nowych Syntez Chemicznych oraz Clariant, które są producentami katalizatorów heterogenicznych. Ponadto zainteresowanie opracowanym katalizatorem wyraziła firma BASF oraz estońska firma ChemBiotic, która chciała wykorzystać opracowany katalizator do procesu uwodornienia mleczanu butylu do 1,2-propanodiolu.



Rysunek 21 Schemat ideowy procesu wytwarzania katalizatora 15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4

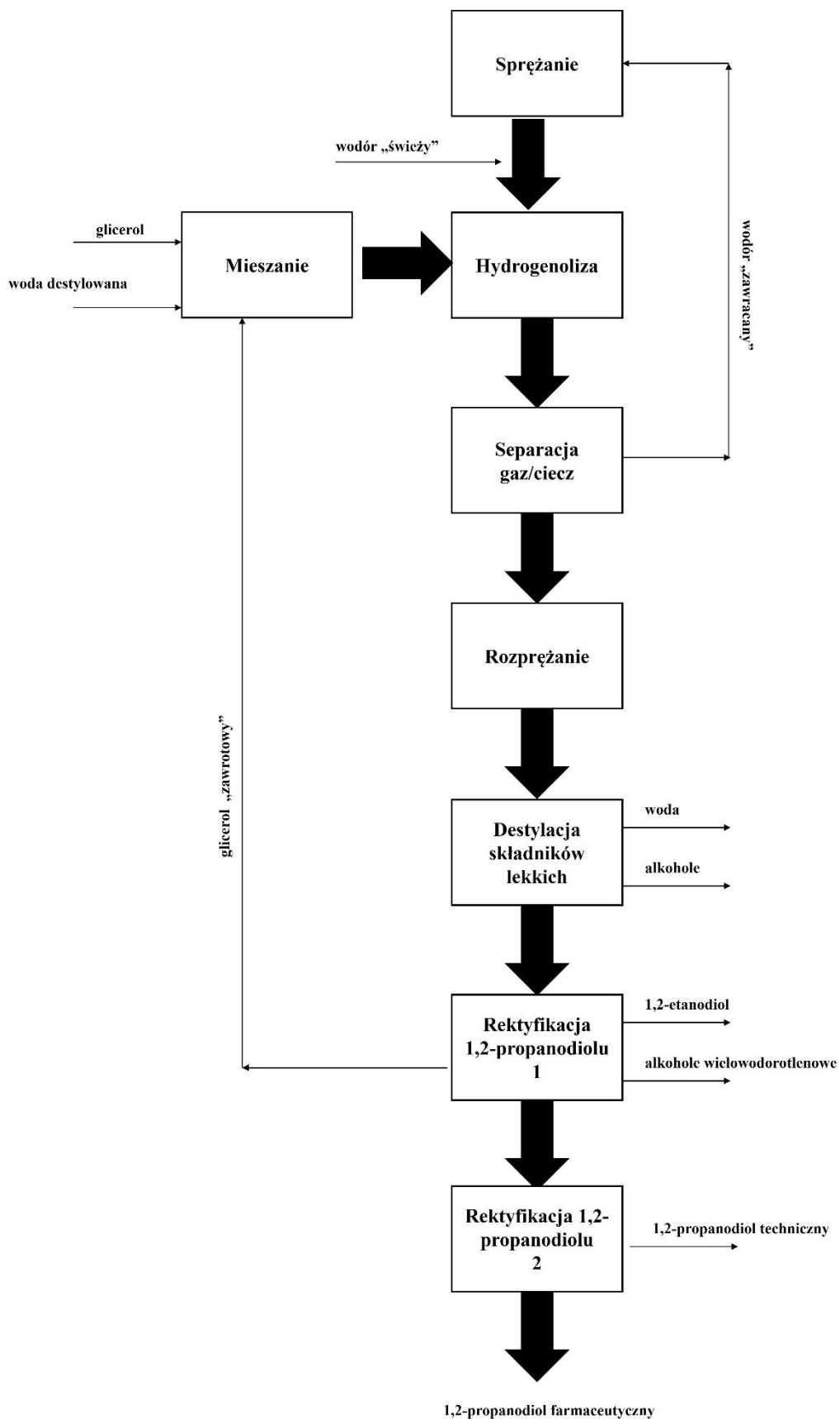
Na Rysunku 22 przedstawiono wstępny schemat technologiczny produkcji katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4 w skali ćwierćtechnicznej. Podczas rozmów z firmą Bio-Chem, która jest zainteresowana zakupem technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu, ustalono wstępną skalę technologii na 5000 ton rocznie w związku z tym skala produkcji katalizatora wyniosłaby około 3,5 tony rocznie. Wytworzenie takiej ilości jest możliwe na terenie Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w skali wielkolaboratoryjnej. Innym sposobem produkcji katalizatora jest wytworzenie partii katalizatora w Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Nowych Syntez Chemicznych.



Rysunek 22 Schemat technologiczny procesu otrzymywania katalizatora 15%Cu, 1%Zn/ γ -A₂O₃ + 3% PEG-4 w skali ćwierćtechnicznej

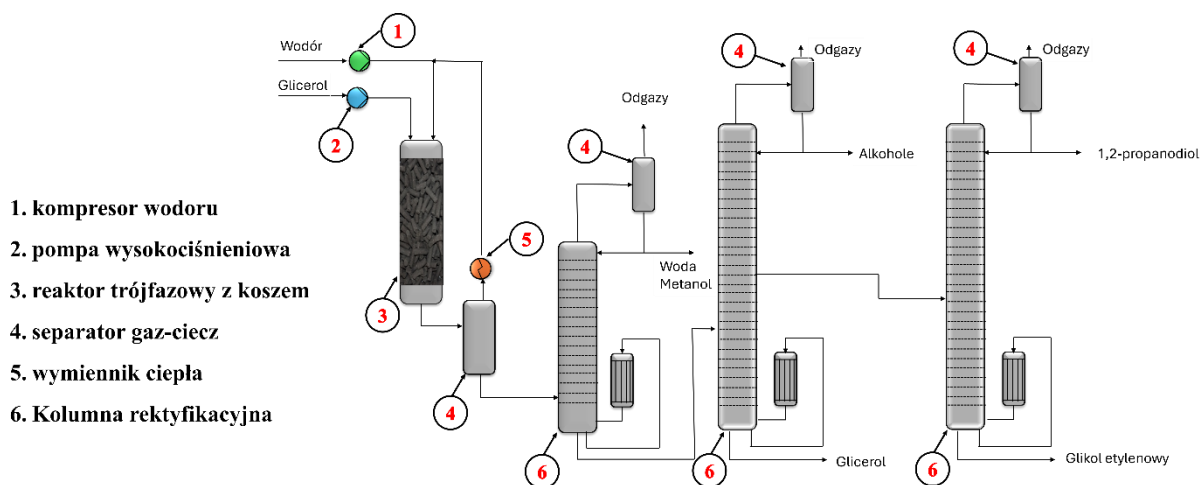
Wszystkie aparaty oprócz mieszalnika proszków powinny być wykonane ze stali kwasoodpornej. Ze względu na skalę produkcji, synteza katalizatora nie musi być wykonywana w sposób ciągły, ale okresowy. Mieszalniki oraz mikser powinny mieć pojemności na około 100 litrów. Do wstępnej koncepcji linii technologicznej wytypowano wylączarkę ślimakową o wydajności do 10 kg na godzinę, pracującą w temperaturze pokojowej. Natomiast zakres temperaturowy szafy termicznej wynosi 50-150°C, a jej pojemność wynosi 1000 litrów. W przypadku pieca komorowego zakres temperaturowy to 50-600°C. Dzięki posiadaniu takiego pieca komorowego możliwe jest usunięcie z koncepcji technologicznej szafy termicznej.

Opracowany katalizator jest elementem całej technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu oferowanej przez Sieć Badawczą Łukasiewicz Instytut Ciepłej Syntezy Organicznej "Blachownia". Na Rysunku 23 przedstawiono schemat ideowy technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu. Pierwszym etapem jest sprężanie wodoru z dwóch strumieni wodoru „świeżego” i „recykulowanego”, który również może pochodzić ze źródeł odnawialnych (np. z procesu elektrolizy wody wykorzystując odnawialną energię elektryczną). Strumień wodoru łączy się w reaktorze hydrogenolizy ze strumieniem glicerolu oraz wody. W reaktorze trójfazowym zachodzi reakcja uwodornienia, a następnie dzięki układowi separatorów wodór jest rozdzielony od produktów ciekłych. W celu otrzymania 1,2-propanodiolu o jakości farmaceutycznej konieczne jest oczyszczenie mieszaniny poreakcyjnej. Pierwszym krokiem jest rozprężanie strumienia produktów w celu ograniczenia stosowania urządzeń ciśnieniowych. Następnie produkt jest destylowany na 3 kolumnach rektyfikacyjnych. W pierwszej następuje rozdział lekkich alkoholi takich jak metanol, etanol, izopropanol oraz woda od reszty produktów. Następnie 1,2-propanodiol oczyszczany jest na dwóch kolumnach rektyfikacyjnych otrzymując 1,2-propandiol o jakości farmaceutycznej.



Rysunek 23 Schemat ideowy technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu

Na Rysunku 24 przedstawiono wstępny schemat technologiczny procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu. W ramach oferowanej technologii przeprowadzono również badania nad procesem oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej 1,2-propanodiolu. Dopiero na ich podstawie został przygotowany projekt bazowy oferowanej technologii. Oczyszczony 1,2-propanodiol spełnia wymagania jakości zawarte w normie Farmakopei. Ponadto przeprowadzono badania aplikacyjne w kosmetykach, które następnie były walidowane pod względem bezpieczeństwa i właściwości skórnych (badania wykonane przez Wyższą Szkołę Informatyki i Zarządzania w Rzeszowie). Zainteresowanie kupnem 1,2-propanodiolu o jakości farmaceutycznej wyraziła firma kosmetyczna OnlyBio.life. Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" oferuje technologię otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu na swojej stronie internetowej. Ponadto opracowana technologia w trakcie realizacji doktoratu była prezentowana na wydarzenia branżowych takich jak targi ITM Industry Europe oraz Innovatorium Łukasiewicza.



Rysunek 24 Schemat technologiczny procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu

6. Podsumowanie

Produkcja 1,2-propanodiolu stanowi istotne wyzwanie dla przemysłu chemicznego, wynikające z rosnącego zapotrzebowania na ten produkt oraz dynamicznie zmieniające się regulacje środowiskowe i ekonomiczne aspekty procesu. Tradycyjna metoda wytwarzania tego związku poprzez hydrolizę pochodzącego z ropy naftowej 1,2-epoksypropanu (tlenku propylenu) jest energochłonna, a wybór bardziej zrównoważonych ścieżek opartych na surowcach odnawialnych może być ekonomicznie uzasadniony. Jedną z najbardziej perspektywicznych ścieżek jest proces hydrogenolizy glicerolu, która ma ogromny potencjał, aby zastąpić tradycyjny 1,2-propanodiol pochodzący z ropy naftowej, przynosząc znaczne korzyści środowiskowe i ekonomiczne. Obecnie stosowane technologie hydrogenolizy glicerolu opracowane przez BASF/Air Liquide oraz ADM posiadają szereg wad, do których należy między innymi niewystarczający stopień selektywności katalizatora, co powoduje wysokie koszty oczyszczania 1,2-propanodiolu zwłaszcza do jakości farmaceutycznej. W związku z tym w pracy doktorskiej opracowano nowy typ katalizatorów domieszkowanych otrzymywanych na bazie pseudobohemitu. Wprowadzenie aktywnej fazy i innych komponentów katalizatora bezpośrednio podczas formownia pre-katalizatora, który jest następnie wytlaczany zapewnia wysoką aktywność i selektywność w kierunku otrzymywania 1,2-propanodiolu. Selektywność jest kluczowym aspektem opłacalności procesu otrzymywania 1,2-propanodiolu z glicerolu. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że każdy składnik katalizatora, w tym nośnik, środek peptyzujący, promotor, czynnik organiczny oraz ich odpowiednie ilości, wpływa na parametry fizykochemiczne katalizatora, a przez to na aktywność, selektywność i stabilność katalizatora heterogenicznego stosowanego w procesie hydrogenolizy glicerolu do 1,2-propanodiolu.

Nośnik na bazie pseudobohemitu jest łatwo formowalny, wykazuje odpowiednią kwasowość oraz zakres porów sprzyjający tej reakcji. Dalsza modyfikacja poprzez zmiany w czynnikach żelujących przyczynia się do zmienności liczby centrów kwasowych, a w konsekwencji poprawia właściwości dehydracyjne kluczowe w mechanizmie odwodnienia glicerolu do produktu pośredniego acetalu. Ponadto wprowadzenie cynku jako promotora prowadzi do powstawania dodatkowych miejsc kwasowych oraz poprawia dyspersję miedzi. Natomiast wprowadzenie czynnika organicznego pozytywnie wpływa na objętość porów katalizatora, a przez to na dostępność do centr aktywnych. Jednakże, na podstawie wyników można stwierdzić, że tylko odpowiedni dobór ilości każdego z tych elementów pozytywnie wpływa na selektywność i aktywność katalizatora stosowanego w procesie hydrogenolizy

glicerolu. Dzięki kompleksowej serii analiz fizykochemicznych oraz testów wysokociśnieniowych w instalacji do procesów uwodornienia opracowano katalizator 15%Cu, 1%Zn/ γ - A_2O_3 + 3% PEG-4, który osiągnął selektywność na poziomie 95,9% oraz konwersję glicerolu wynoszącą 86,5% w ciągłym procesie trwającym 1000 godzin. Uzyskane wyniki wykazują wysoką stabilność przez długi okres i oferują alternatywę dla komercyjnie stosowanych katalizatorów. Potwierdzono również możliwość zastosowania jako surowca D-sorbitolu w tym procesie dywersyfikując surowce do tego procesu. Jednak na podstawie obecnych cen tego surowca, łączenie obu procesów w czasie produkcji 1,2-propanodiolu jest nieopłacalne. W ramach pracy doktorskiej przeskalowano zarówno proces preparatyki katalizatora w skali wielkolaboratoryjnej jak i proces hydrogenolizy glicerolu do skali ćwierćtechnicznej. Uzyskane wyniki nie odbiegają znacząco od testów laboratoryjnych. Na tej podstawie można stwierdzić, że zrealizowano wszystkie cele rozprawy doktorskiej. Przeprowadzono szereg działań wdrożeniowych, między innymi uzyskano ochronę patentową, które miały na celu komercjalizację zarówno opracowanego katalizatora jak również technologii otrzymywania 1,2-propanodiolu. Obie są oferowane przez Sieć Badawczą Łukasiewicz Instytut Ciepłej Syntezy Organicznej "Blachownia".

7. Część doświadczalna

7.1. Materiały

Tlenek wodorotlenek glinu – Pural SB, Pural SCF, Pural MG-30, Pural TH-80 zostały zakupione od firmy Sasaol GmbH, (Niemcy), kwas azotowy(V) (65%-techniczny), kwas octowy (95%) cz.d.a, woda amoniakalna (30%) cz.d.a, azotan miedzi(II) trihydrat cz.d.a., wodorotlenek miedzi(II) cz.d.a, wodorotlenek magnezu cz.d.a. azotan lantanu(III) cz.d.a. zostały zakupione od firmy Chempur (Polska). Węglan wodorotlenek cynku(II) został zakupiony z firmy Merck (Polska). Polikol 200, 600, 4500 zostały zakupione od firmy PCC Rokita (Polska). Glicerol 99,5% został zakupiony od Brenntag Polska (Polska) oraz od firmy Biochem (Polska) (dla testów w skali ćwierćtechnicznej). Wodór techniczny 95% w butlach został zakupiony od firmy Air Products (Polska).

7.2. Preparatyka katalizatorów domieszkowanych

Katalizatory zostały otrzymane przy użyciu bezpośredniej metody domieszkowania. Schematyczne przedstawienie procedury syntezy jest wyjaśnione na Rysunku 8. W pierwszym kroku składniki proszkowe, takie jak pseudoboehmit, prekursor miedzi oraz ewentualnie prekursor promotora, zostały wymieszane w porcelanowej parownicy. Następnie dodano do niej zmieszane ze sobą wcześniej czynnik żelujący oraz poliglikol etylenowy za pomocą mieszadła magnetycznym pracującego przy szybkości 250 obrotów na minutę. Cała mieszanka została homogenizowana w porcelanowej parownicy przez 5 minut za pomocą ręcznego mieszania z wykorzystaniem pistela. Powstała pasta została następnie wytłoczona za pomocą ręcznej wyciarki tłokowej lub za pomocą wyciarki dwuślimakowej (RES-2P/12A firmy Zamak Mercator). Wyciarka o średnicy około 1,6 mm była suszona na powietrzu w temperaturze 25°C, a następnie suszona w temperaturze 100°C przez 24 godziny (suszarka laboratoryjna Pol-ECO SLW 240). Aby poprawić wytrzymałość mechaniczną katalizatora, przeprowadzono proces kalcynacji w piecu mufowym (firmy Nabertherm) według programu: 100°C przez 1 godzinę, 250°C przez 1 godzinę oraz 550°C przez 12 godzin.

7.3. Badania właściwości fizykochemicznych katalizatorów miedziowych

7.3.1. Metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Powierzchnia właściwa i porowatość próbek katalizatorów zostały określone poprzez adsorpcję azotu przy $-196,15^{\circ}\text{C}$ (Analizator Powierzchni i Porowatości Micromeritics ASAP 2020) przy użyciu metody BET, stosując co najmniej pięć punktów danych przy względnych ciśnieniach między 0,05 a 0,30 p/p_0 . Całkowita objętość porów została zmierzona przy $p/p_0 = 0,7$. Przed pomiarami próbki (100 mg) zostały odgazowane poprzez podgrzewanie w atmosferze azotu w temperaturze 250°C przez 24 godziny. Badania katalizatorów przeprowadzono trzykrotnie w identycznych warunkach, a niepewność pomiaru określono na podstawie odchylenia standardowego.

7.3.2. Termoprogramowalna redukcja wodorem (TPR- H_2)

Badanie TPR- H_2 zostało przeprowadzone przy użyciu aparatu Micromeritics Autochem II 2920 wyposażonego w detektor konduktometryczny. Wytłoczki (100 mg) zostały załadowane do kwarcowego reaktora w kształcie litery U, wypełnionego warstwami wełny kwarcowej. Próbki zostały przepłukane argonem (50 mL min^{-1}) w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Eksperymenty TPR- H_2 przeprowadzono z użyciem mieszaniny 10% H_2 w argonie (50 mL min^{-1}), podgrzewając wytłoczki w zakresie temperatur od 30 do 700°C z prędkością $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Zmierzona konsumpcja H_2 została znormalizowana do masy próbki.

7.3.3. Chemisorpcja pulsacyjna podtlenkiem azotu

Dyspersja miedzi oraz aktywna powierzchnia miedzi dla katalizatorów kalcynowanych była wyznaczona metodą chemisorpcji pulsacyjnej na urządzeniu Autochem 2920^{211,212}. Próbkę 100 mg umieszczoną w celce pomiarowej zredukowano mieszaniną 10% obj. H_2/Ar w 300°C przez 4 godziny. Następnie próbkę katalizatora utleniało impulsywnie N_2O w temperaturze 60°C przez 5 cykli. Liczba atomów miedzi na powierzchni została obliczona przy założeniu stechiometrii tlenku powierzchniowego $\text{Cu}/\text{O} = 2$ i gęstości atomów miedzi na powierzchni wynoszącej $1,46 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^2$.

7.3.4. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej (XRD)

Analiza dyfrakcji rentgenowskiej badanych materiałów przeprowadzona została przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Panalytical X'Pert wyposażonego w detektor pasmowy Xcelerator. Zastosowano filtrację promieniowania z anodowej lampy kobaltowej (o długości fali 1,789 Å) zasilanej napięciem 40 kV, przy natężeniu prądu żarzenia wynoszącym 30 mA. Jakościowa analiza fazowa za pomocą promieni rentgenowskich została przeprowadzona w zakresie kątowym 2θ od 25° do 115° .

7.3.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Morfologia powierzchni katalizatora została zbadana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Zeiss Supra 35 (Zeiss, Oberkochen, Niemcy). Urządzenie pracowało przy napięciu akcelerującym 15 kV.

7.3.6. Analiza SEM-EDS

Stosunek atomowy Cu/Zn/Al/O w próbkach oraz ich chemiczna jednorodność zostały zbadane za pomocą spektroskopii dyspersyjnej energii (EDS) (spektrometr EDAX Genesis XM4 zainstalowany na mikroskopie FEI NovaNanoSEM 230). Dane wyznaczono na podstawie 4 punktów pomiarowych na powierzchni katalizatora, a niepewność pomiaru określono na podstawie odchylenia standardowego.

7.3.7. Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej ICP-OES

Zawartość Cu i Zn w świeżym i zużytym katalizatorze do procesu hydrolizy została określona za pomocą spektrometru emisyjnego z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES) Varian 710-ES (Santa Clara, CA, USA), wyposażonego w nebulizator OneNeb i komorę natryskową twister glass. Warunki analizy były następujące: przepływ plazmy 15 L/min, przepływ pomocniczy 1,5 L/min, moc RF 1,0 kW, ciśnienie nebulizatora 210 kPa, prędkość pompy 15 obr./min; linie emisyjne Cu: $\lambda = 327,395$ nm, Zn: $\lambda = 206,200$ nm. Przed analizą próbki katalizatora (200 mg) roztwarzano w wodzie królewskiej (10 ml) przez 12h w temperaturze 50°C , po czym pobrano próbkę 100 μl , którą rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 10 ml. Stężenia Cu i Zn określono metodą krzywej

kalibracyjnej. Krzywe kalibracyjne przygotowano przy użyciu standardowych roztworów pojedynczych pierwiastków (Merck, Niemcy) i matrycy (woda królewska) o tym samym stężeniu, co w badanych próbkach. Przyjęto liniowy model krzywej kalibracyjnej z minimalnym współczynnikiem korelacji wynoszącym 0,999. Do przygotowania wody dejonizowanej użyto systemu Millipore Elix 10.

7.3.8. Badania wytrzymałościowe

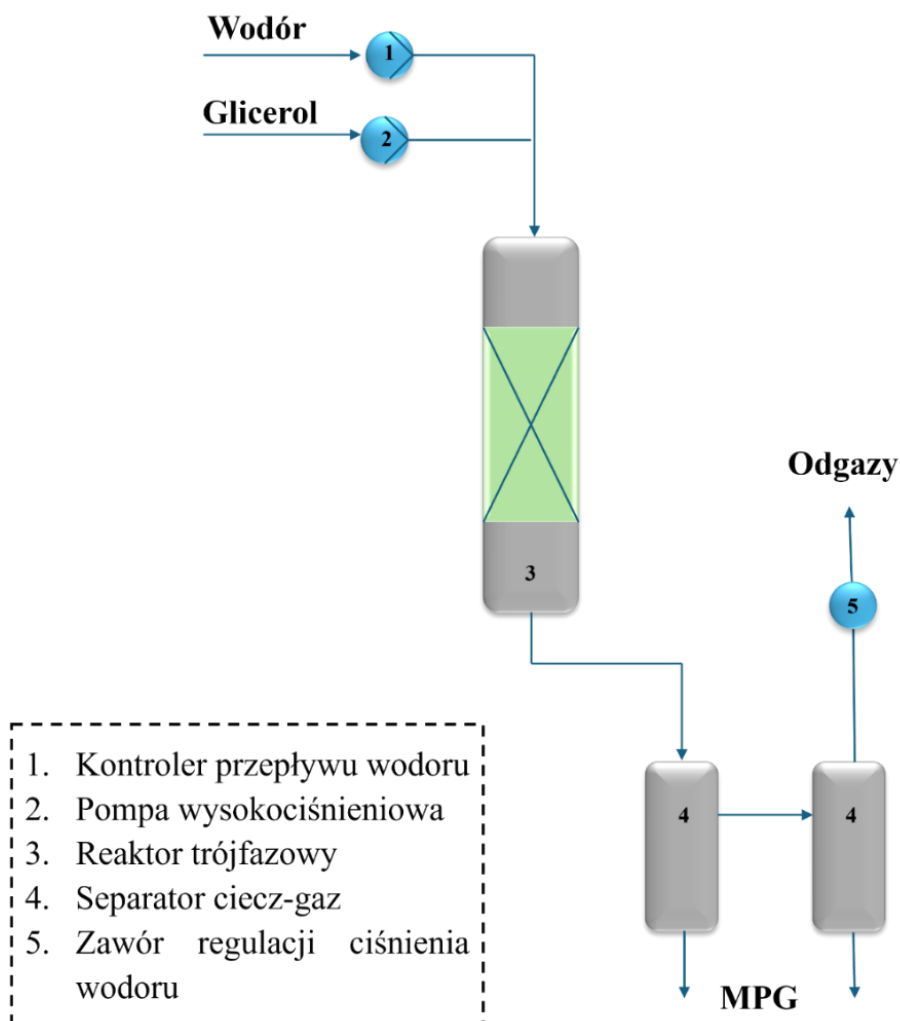
Badania wytrzymałościowe katalizatorów zostały przeprowadzone za pomocą aparatu Tinius Olsen H10K-S. Natomiast badania ścieralności katalizatorów przeprowadzono na urządzeniu TAR. Badania ścieralności były przeprowadzone z prędkością 70 obrotów/minutę przez 20 minut. Badania wytrzymałości katalizatorów przeprowadzono trzykrotnie w identycznych warunkach, a niepewność pomiaru określono na podstawie odchylenia standardowego.

7.4. Badania katalizatorów w procesie hydrogenolizy glicerolu

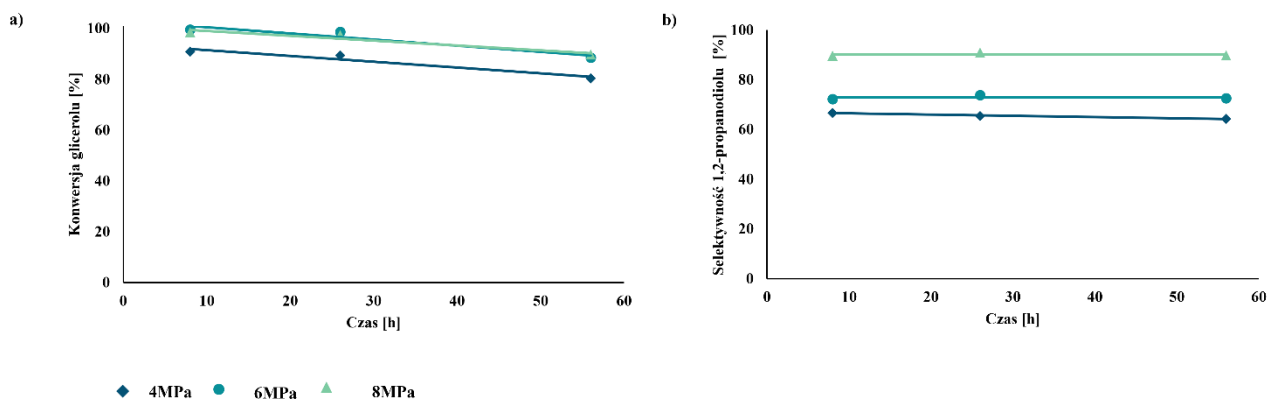
7.4.1. Badania hydrogenolizy glicerolu w skali laboratoryjnej

Testy aktywności katalizatora w procesie uwodornienia glicerolu przeprowadzono przy użyciu wysokociśnieniowej przepływowej laboratoryjnej instalacji uwodornienia, którą schematycznie przedstawiono na Rysunku 25. Układ reakcyjny obejmował trójfazowy reaktor przepływowy o pojemności złoza katalitycznego 50 cm³, wysokociśnieniową pompę dozującą firmy Knauer Azura do podawania ciekłego surowca, regulator przepływu wodoru firmy Bronkhorst do kontroli przepływu wodoru, zestaw separatorów gaz-ciecz, oraz zawór typu back-pressure firmy Swagelok do utrzymywania w instalacji zadanego ciśnienia wodoru. Produkty ciekłe po przejściu przez reaktor były schładzane i oddzielane od wodoru w dwóch kolejnych separatorach wysokociśnieniowych. Ciekły surowiec użyty w procesie został przygotowany przez zmieszanie glicerolu z wodą destylowaną w stosunku masowym 9:1. Redukcje katalizatora prowadzono w atmosferze wodoru w temperaturze 260°C przez 4 godziny z narostem temperatury 5°C/godzinę oraz pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa. Parametry procesu hydrogenolizy (ciśnienie, LHSV) dobrano na podstawie badań wstępnych, które przedstawiono na Wykresach 24 oraz 25. Reakcję hydrogenolizy glicerolu przeprowadzono w zakresie temperatur 220-240°C pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 8 MPa, z przepływem ciekłego surowca 20 mL/h i przepływem wodoru 0,5 NI/min.

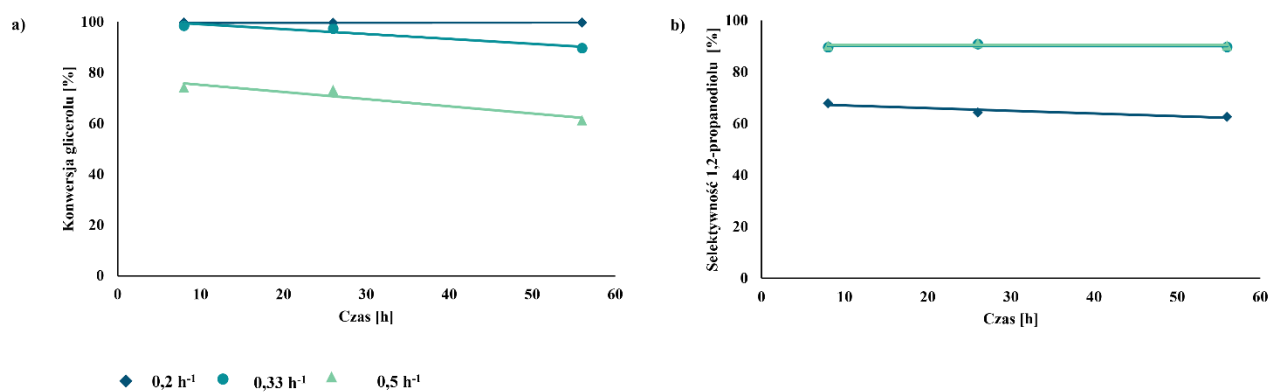
Reakcje prowadzono przez 6 godzin. Testy stabilności katalizatora przeprowadzono w temperaturze 240°C pod ciśnieniem wodoru 8 MPa, z przepływem ciekłego surowca 20 mL/h i przepływem wodoru 0,5 Nl/min przez 56 godzin. Test trwający 1000 godzin wykonano w temperaturze 220°C pod ciśnieniem wodoru 8 MPa, z przepływem ciekłego surowca 20 mL/h i przepływem wodoru 0,5 Nl/min. W celu identyfikacji składników mieszaniny preakcyjnej zastosowano metodę GC-MS. Analizy wykonano przy użyciu urządzenia Gas Chromatograph 7890A GC firmy Agilent Technologies, wyposażonego w kolumnę Zebron ZB-WAX o wymiarach 15 m × 0,32 mm × 1,0 μm oraz detektor mas typu MSD 5977B. Do identyfikacji użyto oprogramowania Mass Hunter. Przykładowy chromatogram przedstawiono na Rysunku 26. Produkty ciekłe analizowano za pomocą chromatografii gazowej na aparacie Perkin Elmer Clarus 500 wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz polarną kolumnę ZB-WAX plus o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm. Program temperaturowy pieca obejmował początkową temperaturę 60°C, wzrost temperatury o 10°C/min, a temperaturę końcową 240°C z 7-minutową izotermą. Temperatura dozownika wynosiła 240°C, detektora 250°C, a przepływ helu utrzymywano na poziomie 1 ml/min. Przykładowy chromatogram analizy GC-FID przedstawiono na Rysunku 27. Procentowy udział każdego składnika w mieszaninie został określony metodą normalizacji wewnętrznej z uwzględnieniem współczynników korekcyjnych. Wartości współczynników korekcyjnych zostały określone eksperymentalnie w odniesieniu do głównego składnika próbek – 1,2-propanodiolu (Tabela 25).



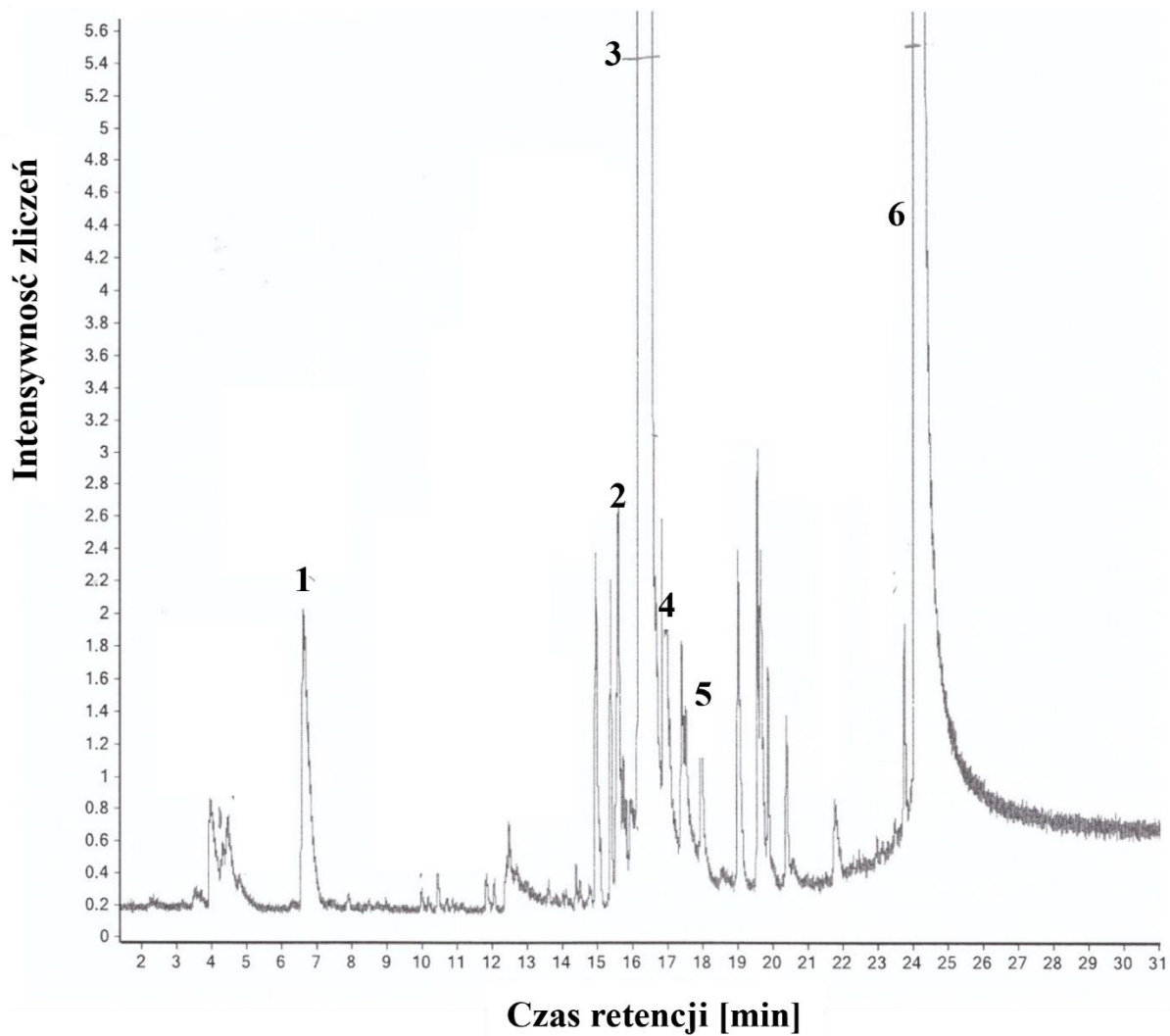
Rysunek 25 Schemat instalacji do procesu hydrogenolizy glicerolu w skali laboratoryjnej



Wykres 24 Wpływ ciśnienia na przebieg hydrogenolizy glicerolu na katalizatorze 10%Cu, / γ -A₂O₃; a) konwersja glicerolu, b) selektywność 1,2-propanodiolu, (T = 240°C, LHSV = 0,33 h⁻¹). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.

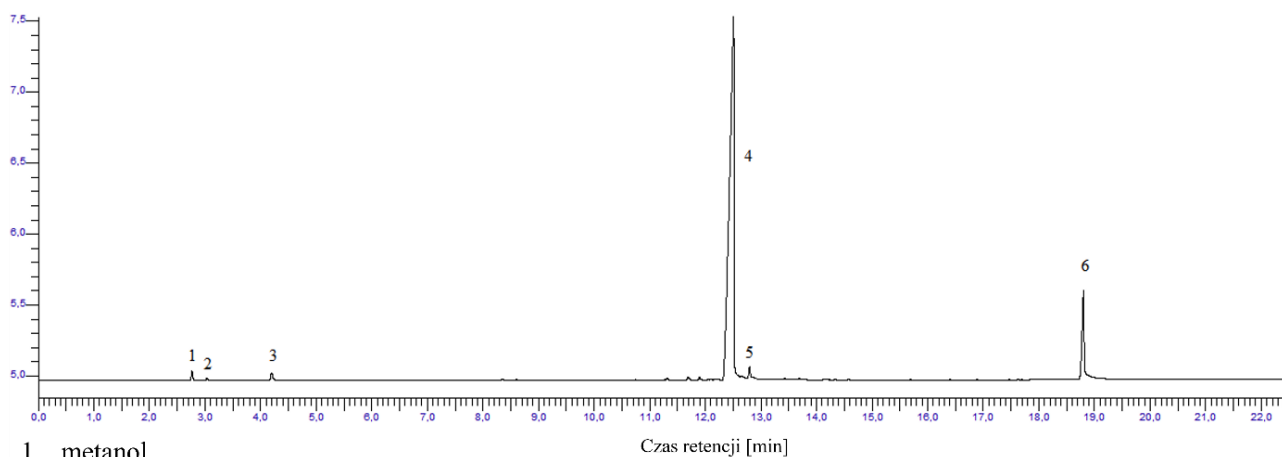


Wykres 25 Wpływ LHSV na przebieg hydrogenolizy glicerolu na katalizatorze 10%Cu/ γ -A₂O₃; a) konwersja glicerolu, b) selektywność 1,2-propanodiolu, (T = 240°C, p = 8 MPa). Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1.



- 1. 1-propanol**
- 2. (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanol**
- 3. 1,2-propandiol**
- 4. 1,2-etanodiol**
- 5. 1,2-butandiol**
- 6. glicerol**

Rysunek 26 Przykładowy chromatogram GC-MS mieszaniny poreakcyjnej z procesu hydrogenolizy glicerolu uzyskany w warunkach hydrogenolizy: $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 8 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 0,33 \text{ h}^{-1}$



1. metanol
2. etanol
3. 1-propanol
4. 1,2-propanodiol
5. 1,2-etanodiol
6. glicerol

Rysunek 27 Chromatogram produktu uzyskany z procesu hydrogenolizy glicerolu uzyskany w warunkach hydrogenolizy: $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 8 \text{ MPa}$, $\text{LHSV} = 0,33 \text{ h}^{-1}$

Tabela 25 Wartość współczynników korelacji związków używanych w metodzie GC-FID

Nazwa związku	Współczynnik korelacji
propan-2-on	0,82
metanol	1,22
2-propanol	0,91
2-butanol	0,63
1-propanol	0,65
1,4-dioksan	1,14
2-metylopropan-1-ol	0,55
1-butanol	0,59
1-hydroksypropan-2-on	1,27
2,3-butanodiol	0,83
1,2-propanodiol	1
(2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-yl)metanol	0,94
1,2-etanodiol	1,39
1,2-butanodiol	0,79
1,3-propanodiol	1,13
4-oksy-2,6-heptanodiol	0,91
glicerol	1,35

7.4.2. Metody analizy chromatograficznej produktów hydrogenolizy D-sorbitolu

Produkty ciekłe analizowano za pomocą chromatografii gazowej na aparacie Agilent Tech. 7820A wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz kolumnie kapilarnej niepolarniej ZB-WAX o wymiarach 30m x 0,25 mm x 0,25 μm. Program temperaturowy pieca obejmował początkową temperaturę 100°C, narost temperatury 10/min10°C/min do temperatury 200°C, narost 5°C/min do temperatury końcowej 240°C z 15-minutową izotermą. Temperatura dozownika wynosiła 250°C, a detektora 250°C. W celu określenia ilości sorbitolu zastosowano chromatografię cieczową. Zastosowano kolumnę Luna Omega 3, Sugar 100 (250 x 4,6 mm), a fazę rozpuszczalnikową stanowił 85% acetonitrylu oraz 15% wody. Stężenie D-sorbitolu oszacowano na podstawie krzywej wzorcowej o równaniu $y = 10,836x - 1,3261$ $R^2 = 0,9981$. Niepewność pojedynczego oznaczenia zależała zasadniczo od dokładności analizy chromatografii cieczowej co przekładało się na niepewność konwersji i selektywności, która wynosiła (0,01-0,1)%

7.4.3. Badania hydrogenolizy glicerolu w skali wielkolaboratoryjnej

Testy aktywności katalizatora w procesie uwodornienia glicerolu przeprowadzono przy użyciu wysokociśnieniowej przepływowej instalacji uwodornienia, którą schematycznie przedstawiono na Rysunku 24. Układ reakcyjny obejmował trójfazowy reaktor przepływowy o pojemności 200 cm³ katalizatora, wysokociśnieniową pompę dozującą firmy Knauer Leva do podawania ciekłego surowca, regulator przepływu wodoru firmy Bronkhorst do kontroli przepływu wodoru, zestaw separatorów gaz-ciecz oraz zawór typu back-pressure firmy Swagelok do utrzymywania w instalacji zadanego ciśnienia wodoru. Produkty ciekłe po przejściu przez reaktor były schładzane i oddzielane od wodoru w dwóch kolejnych separatorach wysokociśnieniowych. Ciekły surowiec użyty w procesie został przygotowany przez zmieszanie glicerolu z wodą destylowaną w stosunku masowym 9:1. Redukcje katalizatora prowadzono w atmosferze wodoru w temperaturze 260°C przez 4 godziny z narostem temperatury 5°C/godzinę oraz pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa. Reakcję hydrogenolizy glicerolu przeprowadzono w temperaturze 220°C pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 8 MPa, z przepływem ciekłego surowca 65 g/h i przepływem wodoru 0,5 Nl/min. Reakcje prowadzono przez 250 godzin. Produkty ciekłe analizowano za pomocą chromatografii gazowej na aparacie Perkin Elmer Clarus 500 wyposażonym w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) oraz polarną kolumnę ZB-WAX plus. Przykładowy chromatogram przedstawiono na Rysunku 27. Procentowy udział każdego składnika w mieszaninie został określony metodą normalizacji wewnętrznej z uwzględnieniem współczynników korekcyjnych. Wartości

współczynników korekcyjnych zostały określone eksperymentalnie w odniesieniu do głównego składnika próbek – 1,2-propanodiolu (Tabela 25).

7.4.4. Badania hydrogenolizy glicerolu w skali ćwierćtechnicznej

Testy aktywności katalizatora w procesie uwodornienia glicerolu w skali ćwierćtechnicznej przeprowadzono przy użyciu wysokociśnieniowej przepływowej instalacji ćwierćtechnicznej wybudowanej na terenie Łukasiewicz Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" przedstawionej na Rysunku 28a. Instalacja wyposażona jest w ogrzewanie olejowe reaktora przepływowego o pojemności złoża katalizatora 10 000 cm³. Przepływ wodoru był kontrolowany za pomocą regulatora przepływu wodoru firmy Bronkhorst. Katalizator w postaci wytlóczek został umieszczony w reaktorze trójfazowym z wykorzystaniem kosza katalitycznego przedstawionego na Rysunku 28b. Temperatura procesu wynosiła 220°C, ciśnienie wodoru 8 MPa, a LHSV = 0,33 h⁻¹. Pozostałe warunki prowadzenia procesu zgodnie z pkt. 7.4.1..



Rysunek 28 a) instalacja ćwierćtechnicznej stosowana do procesu hydrogenolizy glicerolu, b) kosz katalityczny

7.4.5. Badania hydrogenolizy D-sorbitolu w skali laboratoryjnej

Testy aktywności katalizatora w procesie hydrogenolizy D-sorbitolu przeprowadzono przy użyciu wysokociśnieniowej przepływowej instalacji uwodornienia w trójfazowym reaktorze przepływowym, co schematycznie przedstawiono na Rysunku 25. Układ reakcyjny obejmował trójfazowy reaktor o pojemności 50 cm³ katalizatora, wysokociśnieniową pompę dozującą firmy Knauer Azura do podawania ciekłego surowca, regulator przepływu wodoru firmy Bronkhorst do kontroli przepływu wodoru, zestaw separatorów gaz-ciecz, oraz zawór typu back-pressure firmy Swagelok do utrzymywania w instalacji zadanego ciśnienia wodoru. Produkty ciekłe po przejściu przez reaktor były schładzane i oddzielane od wodoru w dwóch kolejnych separatorach wysokociśnieniowych. Ciekły surowiec użyty w procesie został przygotowany przez zmieszanie D-sorbitolu z wodą destylowaną w stosunku masowym 5:5. Redukcje katalizatora przeprowadzono w atmosferze wodoru w temperaturze 260°C przez 4 godziny z narostem temperatury 5°C /godzinę oraz pod ciśnieniem wodoru 0,5 MPa. Reakcję hydrogenolizy D-sorbitolu przeprowadzono w zakresie temperatur 180-240°C, przy zakresie ciśnień wodoru 2-8 MPa, z przepływem ciekłego surowca w zakresie 0,5-2 LHSV h⁻¹ i przepływem wodoru 0,5 Nl/min. Reakcje prowadzono przez 6 godzin. Produkty ciekłe analizowano za pomocą chromatografii gazowej (Rozdział 7.4.2).

7.4.6. Zestawienie składu badanych katalizatorów

Różnice między składem katalizatorów wynikające z proporcji reagentów wynosiły w zakresie 0,1-0,2%. Wyniki z oznaczeń metodą ICP przedstawiono w Tabeli 26.

Tabela 26 Oznaczenie składów katalizatorów metodą ICP

Katalizator	Cu	Zn	Mg	La
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (1)	9,9	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (2)	9,8	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (3)	9,9	-	-	-
10%Cu/Pural MG-30	9,8	-	-	-
10%Cu/Pural TH-80	9,7	-	-	-
10%Cu/Pural SCF	9,8	-	-	-
10%Cu/Pural SB	9,9	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + 3% CH ₃ COOH	9,8	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + 2,1% HNO ₃ + NH ₄ OH	9,7	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + 5% HNO ₃	9,9	-	-	-
10%Cu/ γ -Al ₂ O ₃	9,9	-	-	-
10%Cu, 1%Mg/ γ -Al ₂ O ₃	9,8	-	0,9	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	9,9	1,0	-	-
10%Cu, 1%La/ γ -Al ₂ O ₃	9,7	-	-	0,8
10%Cu, 1%Zn, 1% Mg/ γ -Al ₂ O ₃	9,8	0,9	0,8	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ -wodorotlenek miedzi(II)	9,8	0,9	-	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ – tlenek miedzi(II)	9,9	0,9	-	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ – azotan(V) miedzi(II)	9,9	1,0	-	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃ – węglan wodorotlenek miedzi(II)	9,8	0,9	-	-
10%Cu, 1%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	9,9	0,9	-	-

10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	9,9	1,0	-	-
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-12	9,8	0,8	-	-
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-100	9,7	0,7	-	-
10%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	9,9	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	14,8	0,9	-	-
20%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	19,7	0,9	-	-
30%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3 % PEG-4	29,5	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	14,8	0,9	-	-
15%Cu, 2%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	14,9	1,8	-	-
15%Cu, 5%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	14,8	4,7	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 1% PEG-4	14,9	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4	14,9	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 5% PEG-4	14,8	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 10% PEG-4	14,7	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 (1000 godzin)	14,9	0,9	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 (D-sorbitol)	14,8	0,8		
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 (tłokowa)	14,7	0,8	-	-
15%Cu, 1%Zn/γ-Al₂O₃ + 3% PEG-4 (ślimakowa)	14,9	0,9	-	-

8. Bibliografia

- (1) Vogt, C.; Weckhuysen, B. M. The Concept of Active Site in Heterogeneous Catalysis. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6* (2), 89–111. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00340-y>.
- (2) Lloyd, L. *Handbook of Industrial Catalysts*; 2008; Vol. 2008. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(08\)70251-4](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(08)70251-4).
- (3) Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *Catal. Today* **2003**, *77* (4), 299–314. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9).
- (4) Pelletier, J. D. A.; Basset, J. M. Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (4), 664–677. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00518>.
- (5) Vojvodic, A.; Nørskov, J. K. New Design Paradigm for Heterogeneous Catalysts. *Natl. Sci. Rev.* **2015**, *2* (2), 140–143. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwv023>.
- (6) Deutschmann, O.; Knözinger, H.; Kochloefl, K.; Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2011**. https://doi.org/10.1002/14356007.o05_o03.
- (7) Zaera, F. New Challenges in Heterogeneous Catalysis for the 21st Century. *Catal. Letters* **2012**, *142* (5), 501–516. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0801-9>.
- (8) Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today* **2012**, *189* (1), 2–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
- (9) Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (14), 6687–6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>.
- (10) Ivanytsya, M. O.; Subotin, V. V.; Gavrilenko, K. S.; Ryabukhin, S. V.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. V. Advances and Challenges in Development of Transition Metal Catalysts for Heterogeneous Hydrogenation of Organic Compounds. *Chem. Rec.* **2024**, *24* (2), e202300300. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/tcr.202300300>.
- (11) Klabunovskii, E.; Smith, G. V.; Zsigmon, Á. Hydrogenation on Catalyst Based on Ni and Bimetals. *Heterog. Enantioselective Hydrog.* **2007**, 77–160. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4296-6_4.
- (12) Jaroszevska, K.; Masalska, A.; Grzechowiak, J. R. Hydroisomerization of Long-Chain Bio-Derived n-Alkanes into Monobranched High Cetane Isomers via a Dual-Component Catalyst

- Bed. *Fuel* **2020**, *268*, 117239. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117239>.
- (13) Troncoso, F. D.; Tonetto, G. M. Highly Stable Platinum Monolith Catalyst for the Hydrogenation of Vegetable Oil. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **2022**, *170*, 108669. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108669>.
- (14) Boudart, M.; Davis, B. H.; Heinemann, H. Introduction. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; John Wiley & Sons, Ltd, 1997; pp 1–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527619474.ch1>.
- (15) Ryczkowski, J.; Borowiecki, T. Modyfikatory Katalizatorów Heterogenicznych. *Przem. Chem* **2003**, *82*, 763.
- (16) Baldovino-Medrano, V. G.; Le, M. T.; Van Driessche, I.; Bruneel, E.; Alcázar, C.; Colomer, M. T.; Moreno, R.; Florencie, A.; Farin, B.; Gaigneaux, E. M. Role of Shaping in the Preparation of Heterogeneous Catalysts: Tableting and Slip-Casting of Oxidation Catalysts. *Catal. Today* **2015**, *246*, 81–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.030>.
- (17) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- (18) Kaluza, S.; Schröter, M. K.; Naumann d'Alnoncourt, R.; Reinecke, T.; Muhler, M. High Surface Area ZnO Nanoparticles via a Novel Continuous Precipitation Route. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (22), 3670–3677. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.200800457>.
- (19) van Honschoten, J. W.; Brunets, N.; Tas, N. R. Capillarity at the Nanoscale. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (3), 1096–1114. <https://doi.org/10.1039/B909101G>.
- (20) Haneveld, J.; Tas, N. R.; Brunets, N.; Jansen, H. V.; Elwenspoek, M. Capillary Filling of Sub-10nm Nanochannels. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104* (1), 14309. <https://doi.org/10.1063/1.2952053>.
- (21) Liu, X.; Khinast, J. G.; Glasser, B. J. A Parametric Investigation of Impregnation and Drying of Supported Catalysts. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63* (18), 4517–4530. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.06.013>.
- (22) Kreatananchai, B.; Somsook, E.; Kiatsiriroat, T.; Punyawudho, K. Preparation of Palladium Catalysts Using the Strong Electrostatic Adsorption Technique for Stearic Acid Conversion via the Deoxygenation Process. *Appl. Nanosci.* **2021**, *11* (8), 2371–2381. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-02009-w>.
- (23) Cao, C.; Yang, G.; Dubau, L.; Maillard, F.; Lambert, S. D.; Pirard, J.-P.; Job, N. Highly Dispersed Pt/C Catalysts Prepared by the Charge Enhanced Dry Impregnation Method. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *150–151*, 101–106.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.004>.

- (24) Lu, G.; Zhang, T.; Feng, W.; Zhang, W.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Wang, L.; Liu, Y.; Dou, Z. Preparation and Properties of Pseudo-Boehmite Obtained from High-Alumina Fly Ash by a Sintering–CO₂ Decomposition Process. *JOM* **2019**, *71* (2), 499–507.
<https://doi.org/10.1007/s11837-018-3265-6>.
- (25) Yang, Y.; Xu, Y.; Han, B.; Xu, B.; Liu, X.; Yan, Z. Effects of Synthetic Conditions on the Textural Structure of Pseudo-Boehmite. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.053>.
- (26) Ghorbani-Choghamarani, A.; Mohammadi, M.; Hudson, R. H. E.; Tamoradi, T. Boehmite@tryptophan-Pd Nanoparticles: A New Catalyst for C–C Bond Formation. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (8), e4977. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aoc.4977>.
- (27) Carbonell, E.; Delgado-Pinar, E.; Pitarch-Jarque, J.; Alarcón, J.; García-España, E. Boehmite Supported Pyrene Polyamine Systems as Probes for Iodide Recognition. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (27), 14325–14331. <https://doi.org/10.1021/jp4032546>.
- (28) Xiaohan, C.; Jinhe, Z.; Jiming, H. U. Influence of Propylene Glycol on Hydrolytic Polycondensation of Tetramethoxysilane. *J. Chinese Soc. Corros. Prot.* **2022**, *42*(5), 717–723. <https://doi.org/10.11902/1005.4537.2021.229>.
- (29) Canton, M.; Poigny, S.; Roe, R.; Nuzillard, J. M.; Renault, J. H. Dereplication of Natural Extracts Diluted in Propylene Glycol, 1,3-Propanediol and Glycerin. Comparison of *Leontopodium Alpinum* Cass. (Edelweiss) Extracts as a Case Study. *Cosmetics* **2021**, *8* (1), 1–15. <https://doi.org/10.3390/COSMETICS8010010>.
- (30) Norman P Spack Daniel E Shumer, N. J. N. 乳鼠心肌提取 HHS Public Access. *Physiol. Behav.* **2017**, *176* (12), 139–148. <https://doi.org/10.1097/DER.000000000000191>.Vapor.
- (31) Medicines Agency, E. *Committee for Human Medicinal Products (CHMP)*; 2017; Vol. 44. www.ema.europa.eu/contact.
- (32) Atkinson, R. Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.* **1986**, *86* (1), 69–201.
- (33) West, R.; Banton, M.; Hu, J.; Klapacz, J. The Distribution, Fate, and Effects of Propylene Glycol Substances in the Environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **2014**, *232*, 107–138. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06746-9_5.
- (34) Parnis, J. M.; Mackay, D. *Multimedia Environmental Models*; 2020. <https://doi.org/10.1201/9780367809829>.
- (35) Toscano, G.; Colarieti, M. L.; Anton, A.; Greco, G.; Biró, B. Natural and Enhanced Biodegradation of Propylene Glycol in Airport Soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, *21* (15),

- 9028–9035. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1952-y>.
- (36) Udaykumar, R.; Srinivas, N. S.; Jegadeesan, G. B. Biodegradation of Propylene Glycol Wastewater Using Bacterial Consortia Isolated from Municipal Wastewater Treatment Sludge–Process Kinetics and Optimization. *Water. Air. Soil Pollut.* **2020**, *231* (6). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04657-0>.
- (37) J., G. Data Book 2010 Letter from CEO Jim Gallogly. **2010**.
- (38) *Propylene Glycol Market by Source (Petroleum-Based, Bio-Based), Grade (Industrial, Pharmaceutical), End-Use Industry (Transportation, Building & Construction, Food & Beverage, Pharmaceuticals, Cosmetics & Personal Care), Region - Global Forecast to 2024*; 2020. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/propylene-glycol-market-264488864.html>.
- (39) *Propylene Glycol Market - Forecast (2020 - 2025)*; 2020. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4425343/propylene-glycol-market-forecast-2020-2025>.
- (40) Car, H.; Sadowska, A.; Stefaniuk, R.; Doświadczalnej, Z. F.; RAD-MED, N.; w Łosicach, P. L. R. Alkohole w Produktach Leczniczych Stosowanych Na Skórę.
- (41) Sekrani, G.; Poncet, S. Ethylene- and Propylene-Glycol Based Nanofluids: A Literature Review on Their Thermophysical Properties and Thermal Performances. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (11). <https://doi.org/10.3390/app8112311>.
- (42) Zhao, Y.; Liu, M.; Zhao, R.; Liu, F.; Ge, X.; Yu, S. Heterogeneous CaO(SrO, BaO)/MCF as Highly Active and Recyclable Catalysts for the Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate). *Res. Chem. Intermed.* **2018**, *44* (12), 7711–7729. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3582-y>.
- (43) McCoy, M. GREEN CHEMISTRY Dow Plans to Make Propylene Glycol from Renewable Feedstock. *Chem. Eng. News Arch.* **2007**, *85* (13), 9. <https://doi.org/10.1021/cen-v085n013.p009a>.
- (44) Kawabata, Tomonori, Yamamoto Jun, Koike Hirofumi, Y. S. Trends and Views in the Development of Technologies for Propylene Oxide Production. *SUMITOMO KAGAKU* **2019**, 1–10.
- (45) Schmidt, F.; Bernhard, M.; Morell, H.; Pascaly, M. The HPPO Process - A Novel Route to Propylene Oxide. *DGMK Tagungsbericht* **2014**, *2014* (3), 243–244.
- (46) Ferrandez, Perez, D. M. P. *Alternatives for the Production of Propene Oxide Alternatives for the Production of Propene Oxide*; 2021.
- (47) Akyalcin, S. Kinetic Study of the Hydration of Propylene Oxide in the Presence of Heterogeneous Catalyst. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2017**, *23* (4), 573–580.

<https://doi.org/10.2298/ciceq170203011a>.

- (48) Barbelli, M. L.; Santori, G. F.; Nichio, N. N. Bioresource Technology Aqueous Phase Hydrogenolysis of Glycerol to Bio-Propylene Glycol over Pt – Sn Catalysts. *Bioresour. Technol.* **2012**, *111*, 500–503. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.053>.
- (49) Horbatenko, Y.; Pérez, J. P.; Hernández, P.; Swart, M.; Solà, M. Reaction Mechanisms for the Formation of Mono-and Dipropylene Glycol from the Propylene Oxide Hydrolysis over ZSM-5 Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (38), 21952–21962. <https://doi.org/10.1021/jp504432a>.
- (50) Wolff, R. J.; Petry, K. A.; Brown, B. S. Propylene Oxide Process. US 8207360 B2, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz11887>.
- (51) Alkanaimsh, S. Propylene Oxide Production. *Focus Catal.* **2009**, *2009* (10), 7. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(09\)70440-4](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(09)70440-4).
- (52) Gonzalez-Garay, A.; Gonzalez-Miquel, M.; Guillen-Gosalbez, G. High-Value Propylene Glycol from Low-Value Biodiesel Glycerol: A Techno-Economic and Environmental Assessment under Uncertainty. *ACS Sustain. Chem. & Eng.* **2017**, *5* (7), 5723–5732. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00286>.
- (53) IKE. IEA (2022), *Electricity Market Report*; Paris. <https://www.iea.org/reports/electricity-market-report-january-2022>.
- (54) ICIS Chemical Business. *Propylene Oxide*; 2017; Vol. NO. 56.
- (55) Lima, P. J. M.; da Silva, R. M.; Neto, C. A. C. G.; Gomes e Silva, N. C.; Souza, J. E. da S.; Nunes, Y. L.; Sousa dos Santos, J. C. An Overview on the Conversion of Glycerol to Value-Added Industrial Products via Chemical and Biochemical Routes. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **2021**, 1–25. <https://doi.org/10.1002/bab.2098>.
- (56) Zhao, H.; Zheng, L.; Li, X.; Chen, P.; Hou, Z. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu-Based Catalysts: A Short Review. *Catal. Today* **2020**, *355* (October 2018), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.011>.
- (57) Azri, N.; Ramli, I.; Nda-Umar, U. I.; Shamsuddin, M. R.; Saiman, M. I.; Taufiq-Yap, Y. H. Copper-Dolomite as Effective Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2020**, *112*, 34–51. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.07.011>.
- (58) Poddar, M. K.; Pandey, A.; Jha, M. K.; Andola, S. C.; Ali, S. S.; Bhandari, S.; Sahani, G. K.; Bal, R. Aqueous Phase Hydrogenolysis of Renewable Glycerol to 1, 2-Propanediol over Bimetallic Highly Stable and Efficient Ni-Cu/Al₂O₃ Catalyst. *Mol. Catal.* **2021**, *515* (September), 111943. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111943>.
- (59) Guadix-montero, S.; Santos-hernandez, A. Subject Areas : Effect of Support Acidity during

Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Supported Palladium – Ruthenium Catalysts. **2020**.

- (60) Karimi Estahbanati, M. R.; Feilizadeh, M.; Attar, F.; Iliuta, M. C. Current Developments and Future Trends in Photocatalytic Glycerol Valorization: Photocatalyst Development. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (52), 22330–22352. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04765>.
- (61) Guadix-montero, S.; Santos-hernandez, A. Subject Areas : Effect of Support Acidity during Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Supported Palladium – Ruthenium Catalysts. **2020**. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0055>.
- (62) Zhao, H.; Zheng, L.; Li, X.; Chen, P.; Hou, Z. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu-Based Catalysts: A Short Review. *Catal. Today* **2020**, *355* (March), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.011>.
- (63) Liu, Y.; Wu, M.; Rempel, G. L.; Ng, F. T. T. Glycerol Hydrogenolysis to Produce 1,2-Propanediol in Absence of Molecular Hydrogen Using a Pd Promoted Cu/MgO/Al₂O₃ Catalyst. **2021**, 1–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal11111299>.
- (64) Zhang, X.; Cui, G.; Wei, M. PtIn Alloy Catalysts toward Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (29), 12999–13006. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02299>.
- (65) García Martín, J. F.; Carrión Ruiz, J.; Torres Garcia, M.; Feng, C.-H.; Álvarez Mateos, P. Esterification of Free Fatty Acids with Glycerol within the Biodiesel Production Framework. *Processes* **2019**, *7* (11), 832.
- (66) Liu, Y.; Guo, X.; Rempel, G. L.; Ng, F. T. T. The Promoting Effect of Ni on Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol with in Situ Hydrogen from Methanol Steam Reforming Using a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Catalysts* **2019**, *9* (5). <https://doi.org/10.3390/catal9050412>.
- (67) Mitta, H.; Devunuri, N.; Sunkari, J.; Mutyala, S.; Balla, P.; Perupogu, V. A Highly Active Dispersed Copper Oxide Phase on Calcined Mg₉Al_{2.7}-Ga_{2.3}O₂ Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis. *Catal. Today* **2021**, *375* (September 2019), 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.032>.
- (68) Liu, L.; Asano, T.; Nakagawa, Y.; Gu, M.; Li, C.; Tamura, M.; Tomishige, K. Structure and Performance Relationship of Silica-Supported Platinum-Tungsten Catalysts in Selective C-O Hydrogenolysis of Glycerol and 1,4-Anhydroerythritol. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *292* (December 2020), 120164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120164>.
- (69) Wang, Y.; Xiao, Y.; Xiao, G. Sustainable Value-Added C₃ Chemicals from Glycerol Transformations: A Mini Review for Heterogeneous Catalytic Processes. *Chinese J. Chem. Eng.* **2019**, *27* (7), 1536–1542. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.03.001>.

- (70) Aihara, T.; Miura, H.; Shishido, T. Investigation of the Mechanism of the Selective Hydrogenolysis of C[O] Bonds over a Pt/WO₃/Al₂O₃ Catalyst. *Catal. Today* **2020**, *352*, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.10.008>.
- (71) Mondach, W.; Chanklang, S.; Somchuea, P.; Witoon, T. Highly Efficient - TiO₂ - Supported Co – Cu Catalysts for Conversion of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Sci. Rep.* **2021**, 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02416-7>.
- (72) Freitas, I. C.; Manfro, R. L.; Souza, M. M. V. M. Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol in Continuous System without Hydrogen Addition over Cu-Ni Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.030>.
- (73) Pandey, D. K.; Biswas, P. Continuous Production of Propylene Glycol (1,2-Propanediol) by the Hydrogenolysis of Glycerol over a Bi-Functional Cu-Ru/MgO Catalyst. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5* (12), 2221–2235. <https://doi.org/10.1039/d0re00285b>.
- (74) Pandey, D. K.; Pandhare, N. N.; Biswas, P. Production of Propylene Glycol (Propane-1,2-Diol) in Vapor Phase over Cu–Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst in a down Flow Tubular Reactor: Effect of Catalyst Calcination Temperature and Kinetic Study. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2019**, *127* (1), 523–542. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01582-0>.
- (75) Liu, J.; Ruan, L.; Liao, J.; Pei, A.; Yang, K.; Zhu, L.; Chen, B. H. Magnesium Hydroxide-Supported Ruthenium as an Efficient and Stable Catalyst for Glycerol-Selective Hydrogenolysis without Addition of Base and Acid Additives. *New J. Chem.* **2020**, *44* (37), 16054–16061. <https://doi.org/10.1039/d0nj03157g>.
- (76) Meena, M. L.; Pandey, D. K.; Malviya, H.; Biswas, P. Kinetic Model for the Manufacturing of 1,2-Propanediol (1,2-PDO) via Hydrogenolysis of Bio-Glycerol Over Layered Double Hydroxide (LDH) Derived Cu_{0.45}Zn_{0.15}Mg_{5.4}Al₂₀O₉ Catalyst in an Autoclave Reactor. *Catal. Letters* **2021**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03791-6>.
- (77) Mishra, N. K.; Kumar, P.; Srivastava, V. C.; Stangar, U. L. Synthesis of Cu-Based Catalysts for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol with in-Situ Generated Hydrogen. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105263>.
- (78) Torres, A.; Shi, H.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. Aqueous-Phase Glycerol Catalysis and Kinetics with in Situ Hydrogen Formation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (13), 11323–11333. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00807>.
- (79) Li, X.; Xiang, M.; Wu, D. Hydrogenolysis of Glycerol over Bimetallic CuNi Catalysts Supported on Hierarchically Porous SAPO-11 Zeolite. *Catal. Commun.* **2019**, *119*, 170–175.
- (80) Hirunsit, P.; Luadthong, C.; Faungnawakij, K. Effect of Alumina Hydroxylation on Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol over Cu/Al₂O₃: Combined Experiment and DFT

- Investigation. *RSC Adv.* **2015**, 5 (15), 11188–11197. <https://doi.org/10.1039/C4RA14698K>.
- (81) Huang, Z.; Liu, H.; Cui, F.; Zuo, J.; Chen, J.; Xia, C. Effects of the Precipitation Agents and Rare Earth Additives on the Structure and Catalytic Performance in Glycerol Hydrogenolysis of Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by Precipitation-Gel Method. *Catal. Today* **2014**, 234, 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.037>.
- (82) Bouriakova, A.; Mendes, P. S. F.; Katryniok, B.; De Clercq, J.; Thybaut, J. W. Co-Metal Induced Stabilization of Alumina-Supported Copper: Impact on the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catal. Commun.* **2020**, 146 (August). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106134>.
- (83) Basu, S.; Shree, V.; Sen, A. K. Role of Cerium as a Promoter and Process Optimization Studies for Dehydration of Glycerol to Acetol over Copper Chromite Catalyst. *J. Rare Earths* **2022**, 40 (1), 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.01.013>.
- (84) Ren, Z.; Younis, M. N.; Li, C.; Li, Z.; Yang, X.; Wang, G. Highly Active Ce, Y, La-Modified Cu/SiO₂ Catalysts for Hydrogenation of Methyl Acetate to Ethanol. *RSC Adv.* **2020**, 10 (10), 5590–5603. <https://doi.org/10.1039/c9ra08780j>.
- (85) Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, Y. Promoting Effect of Boron Oxide on Cu/SiO₂ Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol. *J. Catal.* **2013**, 303, 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.018>.
- (86) Gómez-Jiménez-Aberasturi, O.; Ochoa-Gómez, J. R. New Approaches to Producing Polyols from Biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, 92 (4), 705–711. <https://doi.org/10.1002/jctb.5149>.
- (87) Heimann J., Helkenmann J., Pikos R. Process for the Preparation of 1,2-Propanediol from Glycerol. WO2011009936A2, 2011.
- (88) Schmidt, S. R. Process for the Selective Production of Propanols by Hydrogenation of Glycerol. WO2014152472A1, 2014.
- (89) Tuck, M. Process for the Hydrogenation of Glycerol to Propylene Glycol. WO2008012244A1, 2008.
- (90) MA, C. C. Process for Producing 1,2-Propanediol from Glycerol. WO2018093596A2, 2018.
- (91) Rabello C., Gomes M., Siqueira B., De Menezes R., Huziwara W., Yamada T. S, De Oliveira L., O. G. C. Production of Propylene Glycol from Glycerol. EP2540692A2, 2013.
- (92) Cui F., Chen J., Xia C., Kang H., Zhang X., Tong J., L. X. A Method for Producing 1,2-Propylene Glycol Using Bio-Based Glycerol. EP2070902A1, 2009.
- (93) Franke O., S. A. Process for Preparing 1,2-Propanediol by Hydrogenolysis of Glycerol. US2010036175A1, 2010.

- (94) Miller D. J, Jackson J. E., M. Process for the Preparation of Propylene Glycol. US2008242898A1, 2008.
- (95) Prochazka R., Maurer S., Bey O., Steiner, J., Henkelmann J., Theis G., W. P. Method for Hydrogenating Glycerin into 1,2-Propanediol Hydrogenating Desulfurization in a Sacrificial Bed. WO2010146117A2, 2010.
- (96) Kouno H, Ozawa S., Yoshimura N. Method for Producing Propylene Glycol. EP2216314A1.
- (97) Dalai A., Sharma R., Kumar P. Process for Hydrogenolysis of Glycerol. WO2014134733A1, 2014.
- (98) Male J, Brown H., Frye J., Santosa D., Z. A. Catalysts and Processes for Hydrogenolysis of Glycerol and Other Organic Compounds for Producing Polyols and Propylene Glycol. WO2011106046A1, 2011.
- (99) Berg L. Separation of Propylene Glycol from Ethylene Glycol by Azeotropic Distillation. US5425853, 1995.
- (100) Bricker M., Leonard L., Kruse T., Vassilakis J., B. S. Methods for Converting Glycerol to Propanol. WO2010074841A2, 2010.
- (101) Bloom P. Hydrogenolysis of Glycerol and Products Produced Therefrom. US2008103339A1, 2008.
- (102) Zhang, X.; Cui, G.; Feng, H.; Chen, L.; Wang, H.; Wang, B.; Zhang, X.; Zheng, L.; Hong, S.; Wei, M. Platinum–Copper Single Atom Alloy Catalysts with High Performance towards Glycerol Hydrogenolysis. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13685-2>.
- (103) Sherbi, M.; Wesner, A.; Wisniewski, V. K.; Bukowski, A.; Velichkova, H.; Fiedler, B.; Albert, J. Superior CNT-Supported Bimetallic RuCu Catalyst for the Highly Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (20), 6649–6653. <https://doi.org/10.1039/d1cy01518d>.
- (104) Li, X.; Wu, D. Synthesis of Co-Doped Micro-Mesoporous SAPO-11 Zeolite for Glycerol Hydrogenolysis. *Korean J. Chem. Eng.* **2020**, *37* (2), 216–223. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0445-1>.
- (105) de Oliveira, É. V.; Brasil, H.; Valença, G. P.; Jordão, E. Tuning the Synthesis PH and Composition of Cu Hydrotalcites for Hydrogenolysis of Glycerol. *Catal. Commun.* **2020**, *136* (September 2019), 105925. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105925>.
- (106) Bhowmik, S.; Enjamuri, N.; Darbha, S. Hydrogenolysis of Glycerol in an Aqueous Medium over Pt/WO₃/Zirconium Phosphate Catalysts Studied By ¹H NMR Spectroscopy. *New J. Chem.* **2021**, *45* (11), 5013–5022. <https://doi.org/10.1039/d0nj05557c>.

- (107) Omar, L.; Perret, N.; Daniele, S. Self-Assembled Hybrid ZnO Nanostructures as Supports for Copper-Based Catalysts in the Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysts* **2021**, *11* (4). <https://doi.org/10.3390/catal11040516>.
- (108) Azri, N.; Irmawati, R.; Nda-Umar, U. I.; Saiman, M. I.; Taufiq-Yap, Y. H. Effect of Different Supports for Copper as Catalysts on Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol. *J. King Saud Univ. - Sci.* **2021**, *33* (4), 101417. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101417>.
- (109) Gabrysch, T.; Muhler, M.; Peng, B. The Kinetics of Glycerol Hydrodeoxygenation to 1,2-Propanediol over Cu/ZrO₂ in the Aqueous Phase. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *576* (February), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.03.001>.
- (110) Seguel, J.; García, R.; Chimentão, R. J.; García-Fierro, J. L.; Ghampson, I. T.; Escalona, N.; Sepúlveda, C. Thermal Modification Effect on Supported Cu-Based Activated Carbon Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol. *Materials (Basel)*. **2020**, *13* (3). <https://doi.org/10.3390/ma13030603>.
- (111) Reangchim, P.; Daorattanachai, P.; Laosiripojana, N. Conversion of Glycerol Waste from Biodiesel Plant to High-Value Product. *J. Sustain. Energy Environ.* **2019**, *10*, 41–44.
- (112) Modvig, A.; Kumpidet, C.; Riisager, A.; Albert, J. Ru-Doped Wells-Dawson Polyoxometalate as Efficient Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis to Propanediols. *Materials (Basel)*. **2019**, *12* (13). <https://doi.org/10.3390/ma12132175>.
- (113) Syuhada, A.; Ameen, M.; Azizan, M. T.; Aqsha, A.; Yusoff, M. H. M.; Ramli, A.; Alnarabiji, M. S.; Sher, F. In-Situ Hydrogenolysis of Glycerol Using Hydrogen Produced via Aqueous Phase Reforming of Glycerol over Sonochemically Synthesized Nickel-Based Nano-Catalyst. *Mol. Catal.* **2021**, *514* (May), 111860. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111860>.
- (114) Andersson, J.; Grönkvist, S. Large-Scale Storage of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44* (23), 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
- (115) Kuljiraseth, J.; Kumpradit, T.; Leungcharoenwattana, T.; Poo-arporn, Y.; Jitkarnka, S. Integrated Glycerol- and Ethanol-Based Chemical Synthesis Routes Using Cu–Mg–Al LDH-Derived Catalysts without External Hydrogen: Intervention of Bio-Ethanol Co-Fed with Glycerol. *Renew. Energy* **2020**, *156*, 975–985. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.151>.
- (116) Juan Garcés Ramón Arrué Néstor Novoa, A. F. P. and R. J. C. Glycerol Valorization over ZrO₂-Supported Copper Nanoparticles Catalysts Prepared by Chemical Reduction Method. **2021**. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal11091040>.
- (117) Shan, J.; Liu, H.; Lu, K.; Zhu, S.; Li, J.; Wang, J.; Fan, W. Identification of the Dehydration Active Sites in Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol over Cu/SiO₂ Catalysts. *J. Catal.* **2020**, *383*, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.12.032>.

- (118) Yfanti, V. L.; Lemonidou, A. A. Effect of Hydrogen Donor on Glycerol Hydrodeoxygenation to 1,2-Propanediol. *Catal. Today* **2020**, *355* (December 2018), 727–736.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.080>.
- (119) de Faria, D. R. G.; de Medeiros, J. L.; Araújo, O. de Q. F. Screening Biorefinery Pathways to Biodiesel, Green-Diesel and Propylene-Glycol: A Hierarchical Sustainability Assessment of Process. *J. Environ. Manage.* **2021**, *300*, 113772.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113772>.
- (120) Sun, P.; Zhang, W.; Yu, X.; Zhang, J.; Xu, N.; Zhang, Z. Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol : Energy , Tech-Economic , and Environmental Studies. **2022**, *9* (January), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.778579>.
- (121) A, Roberto X. Jimenez, Andre F. Young, H. L. S. F. Propylene Glycol from Glycerol : Process Evaluation and Break-Even Price Determination. **2020**, *158*.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.126>.
- (122) García, B.; Orozco-Saumell, A.; López Granados, M.; Moreno, J.; Iglesias, J. Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose to Sorbitol with Raney Ni Catalysts Using Biomass-Derived Diols as Hydrogen Donors. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9* (44), 14857–14867.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c04957>.
- (123) Pang, J.; Zheng, M.; Li, X.; Jiang, Y.; Zhao, Y.; Wang, A.; Wang, J.; Wang, X.; Zhang, T. Selective Conversion of Concentrated Glucose to 1,2-Propylene Glycol and Ethylene Glycol by Using RuSn/AC Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *239* (May), 300–308.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.022>.
- (124) Gromov, N. V.; Medvedeva, T. B.; Taran, O. P.; Timofeeva, M. N.; Said-Aizpuru, O.; Panchenko, V. N.; Gerasimov, E. Y.; Kozhevnikov, I. V.; Parmon, V. N. The Main Factors Affecting the Catalytic Properties of Ru/Cs-HPA Systems in One-Pot Hydrolysis-Hydrogenation of Cellulose to Sorbitol. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *595* (December 2019), 117489. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117489>.
- (125) Liu, M.; Wang, H. Promotive Selectivity to C2-C3 Polyols From Alkaline Cellulose Hydrogenated by Ionic Liquid- Stabilized Ru Nanoparticles. **2021**, 1–17.
<https://doi.org/https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1041387/v1>.
- (126) Cai, C.; Wang, H.; Xin, H.; Zhu, C.; Zhang, Q.; Zhang, X.; Wang, C.; Liu, Q.; Ma, L. Hydrogenolysis of Biomass-Derived Sorbitol over La-Promoted Ni/ZrO₂ Catalysts. *RSC Adv.* **2020**, *10* (7), 3993–4001. <https://doi.org/10.1039/c9ra10394e>.
- (127) Gu, M.; Shen, Z.; Zhang, W.; Xia, M.; Jiang, J.; Dong, W.; Zhou, X.; Zhang, Y. Hydrogenolysis of Glucose into Propylene Glycol over Pt/SiO₂@Mg(OH)₂ Catalyst.

- ChemCatChem* **2020**, *12* (13), 3447–3452. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000408>.
- (128) Balachandran Kirali, A. A.; Sreekantan, S.; Marimuthu, B. Ce Promoted Cu/ γ -Al₂O₃ Catalysts for the Enhanced Selectivity of 1,2-Propanediol from Catalytic Hydrogenolysis of Glucose. *Catal. Commun.* **2022**, *165* (March), 106447. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106447>.
- (129) Lv, M.; Xin, Q.; Yin, D.; Jia, Z.; Yu, C.; Wang, T.; Yu, S.; Liu, S.; Li, L.; Liu, Y. Magnetically Recoverable Bifunctional Catalysts for the Conversion of Cellulose to 1,2-Propylene Glycol. *ACS Sustain. Chem. & Eng.* **2020**, *8* (9), 3617–3625. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06264>.
- (130) Manaenkov, O.; Kosivtsov, Y.; Sapunov, V.; Kislitsa, O.; Sulman, M.; Bykov, A.; Sidorov, A.; Matveeva, V. Kinetic Modeling for the “One-Pot” Hydrogenolysis of Cellulose to Glycols over Ru@Fe₃O₄/Polymer Catalyst. **2021**. <https://doi.org/10.3390/reactions>.
- (131) Gu, M.; Shen, Z.; Yang, L.; Dong, W.; Kong, L.; Zhang, W.; Peng, B.-Y.; Zhang, Y. Reaction Route Selection for Cellulose Hydrogenolysis into C₂/C₃ Glycols by ZnO-Modified Ni-W/ β -Zeolite Catalysts. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 11938. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48103-6>.
- (132) Deng, T.; Liu, H. Promoting Effect of SnO_x on Selective Conversion of Cellulose to Polyols over Bimetallic Pt–SnO_x/Al₂O₃ Catalysts. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 116–124.
- (133) Lv, M.; Xin, Q.; Yin, D.; Jia, Z.; Yu, C.; Wang, T.; Yu, S.; Liu, S.; Li, L.; Liu, Y. Magnetically Recoverable Bifunctional Catalysts for the Conversion of Cellulose to 1,2-Propylene Glycol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (9), 3617–3625. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06264>.
- (134) Manaenkov, O.; Kosivtsov, Y.; Sapunov, V.; Kislitsa, O.; Sulman, M.; Bykov, A.; Sidorov, A.; Matveeva, V. Kinetic Modeling for the “One-Pot” Hydrogenolysis of Cellulose to Glycols over Ru@Fe₃O₄/Polymer Catalyst. **2022**, 1–11.
- (135) Yabushita, M.; Yabushita, M. Acid-Catalyzed Dehydration of Sorbitol to 1,4-Sorbitan. *A Study Catal. Convers. Non-Food Biomass into Chem. Fusion Chem. Sci. Eng.* **2016**, 127–140.
- (136) Musci, J. J.; Montaña, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Lick, I. D.; Casella, M. L. Selective Aqueous-Phase Hydrogenation of Glucose and Xylose over Ruthenium-Based Catalysts: Influence of the Support. *Mol. Catal.* **2020**, *495* (May), 111150. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111150>.
- (137) Gumina, B.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R.; Galvagno, S.; Espro, C. Hydrogenolysis of Sorbitol into Valuable C₃-C₂ Alcohols at Low H₂ Pressure Promoted by the Heterogeneous

- Pd/Fe₃O₄ Catalyst. *Mol. Catal.* **2018**, *446*, 152–160.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.038>.
- (138) Liu, C.; Shang, Y.; Wang, S.; Liu, X.; Wang, X.; Gui, J.; Zhang, C.; Zhu, Y.; Li, Y. Boron Oxide Modified Bifunctional Cu/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol. *Mol. Catal.* **2020**, *485* (March 2019), 110514.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110514>.
- (139) Yang, Y. A Simple Way to Nickel Based Mesoporous Carbons: Inexpensive Nanocatalysts for the Hydrogenolysis of Sorbitol. *Int. J. Petrochemistry Res.* **2018**, *2* (3), 194–201.
<https://doi.org/10.18689/ijpr-1000135>.
- (140) Jin, X.; Shen, J.; Yan, W.; Zhao, M.; Thapa, P. S.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. Sorbitol Hydrogenolysis over Hybrid Cu/CaO-Al₂O₃ Catalysts: Tunable Activity and Selectivity with Solid Base Incorporation. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6545–6558.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01324>.
- (141) Zhou, Z.; Zhang, J.; Qin, J.; Li, D.; Wu, W. Ordered Mesoporous NiCeAl Containing Catalysts for Hydrogenolysis of Sorbitol to Glycols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2018**, *92* (3), 456–465. <https://doi.org/10.1134/S0036024418030378>.
- (142) Liu, H.; Huang, Z.; Kang, H.; Li, X.; Xia, C.; Chen, J.; Liu, H. Efficient Bimetallic NiCu-SiO₂ Catalysts for Selective Hydrogenolysis of Xylitol to Ethylene Glycol and Propylene Glycol. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *220*, 251–263.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.022>.
- (143) Jia, Y.; Liu, H. Mechanistic Insight into the Selective Hydrogenolysis of Sorbitol to Propylene Glycol and Ethylene Glycol on Supported Ru Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (19), 7042–7052. <https://doi.org/10.1039/c6cy00928j>.
- (144) Liu, C.; Zhang, C.; Sun, S.; Liu, K.; Hao, S.; Xu, J.; Zhu, Y.; Li, Y. Effect of WO_x on Bifunctional Pd-WO_x/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol. *ACS Catal.* **2015**, *5* (8), 4612–4623. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00800>.
- (145) Yazdani, P.; Wang, B.; Rimaz, S.; Kawi, S.; Borgna, A. Glucose Hydrogenolysis over Cu-La₂O₃/Al₂O₃: Mechanistic Insights. *Mol. Catal.* **2019**, *466* (January), 138–145.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.016>.
- (146) Pang, J.; Zheng, M.; Li, X.; Jiang, Y.; Zhao, Y.; Wang, A.; Wang, J.; Wang, X.; Zhang, T. Selective Conversion of Concentrated Glucose to 1,2-Propylene Glycol and Ethylene Glycol by Using RuSn/AC Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *239* (August), 300–308.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.022>.
- (147) Liu, C.; Shang, Y.; Wang, S.; Liu, X.; Wang, X.; Gui, J.; Zhang, C.; Zhu, Y.; Li, Y. Boron

Oxide Modified Bifunctional Cu/Al₂O₃ Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol. *Mol. Catal.* **2020**, *485* (July 2019), 110514.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110514>.

- (148) Liu, C.; Zhang, Z.; Zhai, X.; Wang, X.; Gui, J.; Zhang, C.; Zhu, Y.; Li, Y. Synergistic Effect between Copper and Different Metal Oxides in the Selective Hydrogenolysis of Glucose. *New J. Chem.* **2019**, *43* (9), 3733–3742. <https://doi.org/10.1039/c8nj05815f>.
- (149) Du, H.; Ma, X.; Jiang, M.; Yan, P.; Zhao, Y.; Conrad Zhang, Z. Efficient Ni/SiO₂ Catalyst Derived from Nickel Phyllosilicate for Xylose Hydrogenation to Xylitol. *Catal. Today* **2021**, *365* (April), 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.009>.
- (150) Grembecka, M. Ksylitol - Rola w Diecie Oraz Profilaktyce i Terapii Chorób Człowieka. *Bromat. Chem. Toksykol.* **2015**, *3*, 340–343.
- (151) Zhang, T.; Tan, J.; Han, X.; Fu, Q.; Chen, M.; Xu, Y.; Zhu, X. Novel Epoxy-Ended Hyperbranched Polyether Derived from Xylitol as Sustainable Tougheners for Epoxy Resin. *Polym. Test.* **2021**, *94*, 107053. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107053>.
- (152) Xia, Q.; Jin, X.; Zhang, G.; Liu, M.; Wang, J.; Li, Y.; Fang, T.; Ding, J.; Zhang, D.; Meng, K.; Chen, X.; Yang, C. Catalytic Deoxygenation of Xylitol to Renewable Chemicals: Advances on Catalyst Design and Mechanistic Studies. *Chem. Rec.* **2021**, *21* (1), 133–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/tcr.202000101>.
- (153) Li, S.; Zan, Y.; Sun, Y.; Tan, Z.; Miao, G.; Kong, L. Z.; Sun, Y. Efficient One-Pot Hydrogenolysis of Biomass-Derived Xylitol into Ethylene Glycol and 1,2-Propylene Glycol over Cu–Ni–ZrO₂ Catalyst without Solid Bases. *J. Energy Chem.* **2019**, *28*, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.021>.
- (154) Rivière, M.; Perret, N.; Delcroix, D.; Cabiac, A.; Pinel, C.; Besson, M. Ru-(Mn-M)O_x Solid Base Catalysts for the Upgrading of Xylitol to Glycols in Water. *Catalysts* **2018**, *8* (8), 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal8080331>.
- (155) Li, S.; Zan, Y.; Sun, Y.; Tan, Z.; Miao, G.; Kong, L. Z.; Sun, Y. Efficient One-Pot Hydrogenolysis of Biomass-Derived Xylitol into Ethylene Glycol and 1,2-Propylene Glycol over Cu–Ni–ZrO₂ Catalyst without Solid Bases. *J. Energy Chem.* **2019**, *28*, 101–106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.021>.
- (156) Zhou, Z.; Dai, S.; Qin, J.; Yu, P.; Wu, W. Preparation of Nano-Ni/Meso-Ce–TiO₂ by One-Step in a Sol–Gel System and Its Catalytic Performance for Hydrogenolysis of Xylitol. *RSC Adv.* **2015**, *5* (86), 70410–70416. <https://doi.org/10.1039/C5RA08472E>.
- (157) Liu, H.; Huang, Z.; Xia, C.; Jia, Y.; Chen, J.; Liu, H. Selective Hydrogenolysis of Xylitol to Ethylene Glycol and Propylene Glycol over Silica Dispersed Copper Catalysts Prepared by a

Precipitation–Gel Method. *ChemCatChem* **2014**, *6* (10), 2918–2928.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201402141>.

- (158) Bernardi M., Todaro D., D. C. Process for Producing Stream Comprising Ethylene Glycol. US2016244555A1, 2016.
- (159) *Glycerol price*. <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/united-states-of-america/glycerol/>.
- (160) *Sorbitol price*. <https://www.echemi.com/produce/pr2203311846-factory-supply-sorbitol-cas-50-70-4-high-quality.html>.
- (161) *Glucose price*. <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/united-states-of-america/glucose/>.
- (162) Okolie, J. A. Insights on Production Mechanism and Industrial Applications of Renewable Propylene Glycol. *iScience* **2022**, *25* (9), 104903. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104903>.
- (163) Edulji S., M. B. Method for the Production of Glycols from Sorbitol. US10414708B2.
- (164) Chopade S., Miller D., Jackson J., Werpy T., Frye J., Z. A. Catalysts and Process for Hydrogenolysis of Sugar Alcohols to Polyols. US6291725B1.
- (165) Werpy T., Frye J., Z. A. M. D. US2003119952A1. US2003119952A1, 2003.
- (166) Miller A., Raghunath M., Sokolovskii V., Lugmair C., Volpe A., Shen W., T. W. Catalyst for Polyol Hydrogenolysis. US2014249334A1, 2014.
- (167) Tao, Y. ming; Bu, C. yang; Zou, L. hua; Hu, Y. li; Zheng, Z. J.; Ouyang, J. A Comprehensive Review on Microbial Production of 1,2-Propanediol: Micro-Organisms, Metabolic Pathways, and Metabolic Engineering. *Biotechnol. Biofuels* **2021**, *14* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-02067-w>.
- (168) Liberato, V.; Benevenuti, C.; Coelho, F.; Botelho, A.; Amaral, P.; Pereira, N.; Ferreira, T. Clostridium Sp. as Bio-Catalyst for Fuels and Chemicals Production in a Biorefinery Context. *Catalysts* **2019**, 1–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/catal9110962>.
- (169) Ingvadottir, E. M.; Scully, S. M.; Orlygsson, J. Production of (S)-1,2-Propanediol from L-Rhamnose Using the Moderately Thermophilic Clostridium Strain AK1. *Anaerobe* **2018**, *54*, 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2018.07.003>.
- (170) David, C.; Schmid, A.; Adrian, L.; Wilde, A.; Bühler, K. Production of 1,2-Propanediol in Photoautotrophic Synechocystis Is Linked to Glycogen Turn-Over. *Biotechnol. Bioeng.* **2018**, *115* (2), 300–311. <https://doi.org/10.1002/bit.26468>.
- (171) Sun, S.; Shu, L.; Lu, X.; Wang, Q.; Tišma, M.; Zhu, C.; Shi, J.; Baganz, F.; Lye, G. J.; Hao, J. 1,2-Propanediol Production from Glycerol via an Endogenous Pathway of Klebsiella Pneumoniae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2021**, *105* (23), 9003–9016.

<https://doi.org/10.1007/s00253-021-11652-w>.

- (172) Niu, W.; Kramer, L.; Mueller, J.; Liu, K.; Guo, J. Metabolic Engineering of Escherichia Coli for the de Novo Stereospecific Biosynthesis of 1,2-Propanediol through Lactic Acid. *Metab. Eng. Commun.* **2019**, *8* (November), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.mec.2018.e00082>.
- (173) Sato, R.; Ikeda, M.; Tanaka, T.; Ohara, H.; Aso, Y. Production of R- and S-1,2-Propanediol in Engineered Lactococcus Lactis. *AMB Express* **2021**, *11* (1). <https://doi.org/10.1186/s13568-021-01276-8>.
- (174) Sato, R.; Tanaka, T.; Ohara, H.; Aso, Y. Engineering Escherichia Coli for Direct Production of 1,2-Propanediol and 1,3-Propanediol from Starch. *Curr. Microbiol.* **2020**, *77* (11), 3704–3710. <https://doi.org/10.1007/s00284-020-02189-8>.
- (175) Sierra, W.; Menéndez, P.; Rodríguez Giordano, S. Metabolic Engineered E. Coli for the Production of (R)-1,2-Propanediol from Biodiesel Derived Glycerol. *Biofuels* **2022**, 1–10. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2048593>.
- (176) Cameron D., Shaw A., A. N. Microbial Production of 1,2-Propanediol from Sugar. US6087140A, 2000.
- (177) Mampel M., Meurer G., E. J. Production Method. US2011124069A1, 2011.
- (178) Kong, L.; Adidharma, H. A New Adsorption Model Based on Generalized van Der Waals Partition Function for the Description of All Types of Adsorption Isotherms. *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 122112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122112>.
- (179) Kononova, I. E.; Maraeva, E. V; Skornikova, S. A.; Moshnikov, V. A. Influence of Binder on Porous Structure of Zeolite Compositions and Their Catalytic Activity. *Glas. Phys. Chem.* **2020**, *46* (2), 162–169. <https://doi.org/10.1134/S1087659620020066>.
- (180) Mohammadi, M.; Khodamorady, M.; Tahmasbi, B.; Bahrami, K.; Ghorbani-Choghamarani, A. Boehmite Nanoparticles as Versatile Support for Organic–Inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Functionalization, and Applications in Eco-Friendly Catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *97*, 1–78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.001>.
- (181) Kharabe, G. P.; Manna, N.; Nadeema, A.; Singh, S. K.; Mehta, S.; Nair, A.; Joshi, K.; Kurungot, S. A Pseudo-Boehmite AlOOH Supported NGr Composite-Based Air Electrode for Mechanically Rechargeable Zn-Air Battery Applications. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (18), 10014–10025. <https://doi.org/10.1039/D2TA00546H>.
- (182) Twigg, M. V; Spencer, M. S. Deactivation of Supported Copper Metal Catalysts for Hydrogenation Reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212* (1), 161–174. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00854-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00854-1).
- (183) Mohammadi, M.; Khodamorady, M.; Tahmasbi, B.; Bahrami, K.; Ghorbani-Choghamarani,

- A. Boehmite Nanoparticles as Versatile Support for Organic–Inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Functionalization, and Applications in Eco-Friendly Catalysis. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *97*, 1–78. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.001>.
- (184) Li, J.; Qian, L. P.; Hu, L. Y.; Yue, B.; He, H. Y. Low-Temperature Hydrogenation of Maleic Anhydride to Succinic Anhydride and γ -Butyrolactone over Pseudo-Boehmite Derived Alumina Supported Metal (Metal = Cu, Co and Ni) Catalysts. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27* (7), 1004–1008. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.03.021>.
- (185) Azri, N.; Irmawati, R.; Nda-Umar, U. I.; Saiman, M. I.; Taufiq-Yap, Y. H. Promotional Effect of Transition Metals (Cu, Ni, Co, Fe, Zn)–Supported on Dolomite for Hydrogenolysis of Glycerol into 1,2-Propanediol. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14* (4), 103047. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103047>.
- (186) Cheng, Z.; Zhou, W.; Lan, G.; Sun, X.; Wang, X.; Jiang, C.; Li, Y. High-Performance Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Steam Reforming with Enhanced Cu-ZnO Synergy Effect via Magnesium Assisted Strategy. *J. Energy Chem.* **2021**, *63*, 550–557. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.025>.
- (187) Tabassum, N.; Pothu, R.; Pattnaik, A.; Boddula, R.; Balla, P.; Gundeboyina, R.; Challa, P.; Rajesh, R.; Perugopu, V.; Mamede, N.; Radwan, A. B.; Abdullah, A. M.; Al-Qahtani, N. Heterogeneous Catalysts for Conversion of Biodiesel-Waste Glycerol into High-Added-Value Chemicals. *Catalysts* **2022**, *12* (7). <https://doi.org/10.3390/catal12070767>.
- (188) Zheng, J.; Zhu, W.; Ma, C.; Hou, Y.; Zhang, W.; Wang, Z. Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol on the High Dispersed SBA-15 Supported Copper Catalyst Prepared by the Ion-Exchange Method. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *99* (2), 455–462. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0127-9>.
- (189) Yang, Y.; Xu, Y.; Han, B.; Xu, B.; Liu, X.; Yan, Z. Effects of Synthetic Conditions on the Textural Structure of Pseudo-Boehmite. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *469*, 1–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.053>.
- (190) Dasireddy, V. D. B. C.; Neja, S. Š.; Blaž, L. Correlation between Synthesis PH, Structure and Cu/MgO/Al₂O₃ Heterogeneous Catalyst Activity and Selectivity in CO₂ Hydrogenation to Methanol. *J. CO₂ Util.* **2018**, *28*, 189–199. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.09.002>.
- (191) Basu, S.; Sen, A. K. A Review on Catalytic Dehydration of Glycerol to Acetol. *ChemBioEng Rev.* **2021**, *8* (6), 633–653. <https://doi.org/10.1002/cben.202100009>.
- (192) Yu, X.; Zhang, F.; Wang, Y.; Cheng, D. Easily Recycled CuMgFe Catalysts Derived from Layered Double Hydroxides for Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysts* **2021**, *11* (2), 1–13.

<https://doi.org/10.3390/catal11020232>.

- (193) Mondal, S.; Biswas, P. Conversion of Bio-Glycerol to Propylene Glycol over Basic Oxides (MgO, La₂O₃, MgO-La₂O₃, CaO, and BaO₂) Supported Cu-Zn Bimetallic Catalyst: A Reaction Kinetic Study. *Environ. Technol. Innov.* **2022**, 102367.
<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102367>.
- (194) Zhou, W.; Ma, X. Advances in Understanding the Active Sites of Cu Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol. *Catal. Rev.* **2022**, 0 (0), 1–28.
<https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2117233>.
- (195) Ay, S.; Ozdemir, M.; Melikoglu, M. Effects of Metal Promotion on the Performance, Catalytic Activity, Selectivity and Deactivation Rates of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Synthesis. *Chem. Eng. Res. Des.* **2021**, 175, 146–160.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.08.039>.
- (196) Hou, X.; Qing, S.; Liu, Y.; Li, L.; Gao, Z.; Qin, Y. Enhancing Effect of MgO Modification of Cu–Al Spinel Oxide Catalyst for Methanol Steam Reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45 (1), 477–489. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.164>.
- (197) Yergaziyeva, G. Y.; Dossunov, K.; Mambetova, M. M.; Strizhak, P. Y.; Kurokawa, H.; Baizhomartov, B. Effect of Ni, La, and Ce Oxides on a Cu/Al₂O₃ Catalyst with Low Copper Loading for Ethanol Non-Oxidative Dehydrogenation. *Chem. Eng. & Technol.* **2021**, 44 (10), 1890–1899. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ceat.202100112>.
- (198) Zhang, Z.; Chen, X.; Kang, J.; Yu, Z.; Tian, J.; Gong, Z.; Jia, A.; You, R.; Qian, K.; He, S.; Teng, B.; Cui, Y.; Wang, Y.; Zhang, W.; Huang, W. The Active Sites of Cu–ZnO Catalysts for Water Gas Shift and CO Hydrogenation Reactions. *Nat. Commun.* **2021**, 12 (1), 4331.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-24621-8>.
- (199) Wu, Z.; Mao, Y.; Song, M.; Yin, X.; Zhang, M. Cu/Boehmite: A Highly Active Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol. *Catal. Commun.* **2013**, 32, 52–57.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.006>.
- (200) Baltes, C.; Vukojević, S.; Schüth, F. Correlations between Synthesis, Precursor, and Catalyst Structure and Activity of a Large Set of CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Synthesis. *J. Catal.* **2008**, 258 (2), 334–344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.07.004>.
- (201) Cui, Y.; Zhang, Q.; He, J.; Wang, Y.; Wei, F. Pore-Structure-Mediated Hierarchical SAPO-34: Facile Synthesis, Tunable Nanostructure, and Catalysis Applications for the Conversion of Dimethyl Ether into Olefins. *Particuology* **2013**, 11 (4), 468–474.
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2012.12.009>.
- (202) Jaroszewska, K.; Fedyna, M.; Masalska, A.; Łużny, R.; Trawczyński, J. Promotional Effect

of Pd Addition on the Catalytic Activity of Composite Pt-Pd/AlSBA-15- β Catalyst for Enhanced n-Heptane Hydroisomerization. *Catalysts* **2021**, *11* (3).
<https://doi.org/10.3390/catal11030377>.

- (203) Kamsuwan, T.; Krutpijit, C.; Prasertthdam, S.; Phatanasri, S.; Jongsomjit, B.; Prasertthdam, P. Comparative Study on the Effect of Different Copper Loading on Catalytic Behaviors and Activity of Cu/ZnO/Al(2)O(3) Catalysts toward CO and CO(2) Hydrogenation. *Heliyon* **2021**, *7* (7), e07682. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07682>.
- (204) Guo, L.; Zhou, J.; Mao, J.; Guo, X.; Zhang, S. Supported Cu Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *367* (1–2), 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.040>.
- (205) Pudi, S. M.; Biswas, P.; Kumar, S. Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Highly Active Copper–Magnesia Catalysts: Reaction Parameter, Catalyst Stability and Mechanism Study. *J. Chem. Technol. & Biotechnol.* **2016**, *91* (7), 2063–2075. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.4802>.
- (206) Suthagar, K.; Shanthi, K.; Selvam, P. Hydrogenolysis of Glycerol over Silica-Supported Copper-Nanocatalyst: Effect of Precipitating-Agent and Copper Metal-Loading. *Mol. Catal.* **2018**, *458*, 307–316. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.035>.
- (207) Zander, S.; Kunkes, E. L.; Schuster, M. E.; Schumann, J.; Weinberg, G.; Teschner, D.; Jacobsen, N.; Schlögl, R.; Behrens, M. The Role of the Oxide Component in the Development of Copper Composite Catalysts for Methanol Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (25), 6536–6540. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201301419>.
- (208) Wang, H.; Jiang, H.; Duan, Y.; Li, X.; Sun, P.; Zhang, H. Mesoporous Ni–Cu/WO_x/ZrO₂ Catalyst with Highly Dispersed WO_x Clusters: Efficient Catalysts for Selective Hydroisomerization of Isobutane to n-Butane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60* (48), 17439–17449. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02398>.
- (209) Tanasoi, S.; Tanchoux, N.; Urdă, A.; Tichit, D.; Săndulescu, I.; Fajula, F.; Marcu, I.-C. New Cu-Based Mixed Oxides Obtained from LDH Precursors, Catalysts for Methane Total Oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *363* (1), 135–142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.007>.
- (210) Banu, M.; Venuvanalingam, P.; Shanmugam, R.; Viswanathan, B.; Sivasanker, S. Sorbitol Hydrogenolysis over Ni, Pt and Ru Supported on NaY. *Top. Catal.* **2012**, *55* (11–13), 897–907. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9864-5>.
- (211) Jensen, J. R.; Johannessen, T.; Livbjerg, H. An Improved N₂O-Method for Measuring Cu-Dispersion. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *266* (1), 117–122.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.02.009>.

- (212) Kowalik, P.; Konkol, M.; Antoniak, K.; Próchniak, W.; Wiercioch, P. The Effect of the Precursor Ageing on Properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Low Temperature Water–Gas Shift (LT-WGS). *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 127–133.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.003>.

9. Dorobek naukowy

9.1. Liczbowe podsumowanie dorobku

Liczba publikacji: 5

Liczba zgłoszeń patentowych: 4

Liczba przyznanych patentów krajowych: 5

Sumaryczny IF: 20,47

Sumaryczna liczba punktów MEiN: 520

Indeks H (wg bazy Scopus): 2

9.2. Wykaz publikacji naukowych

9.2.1. Publikację naukowe i patenty związane z pracą doktorską

1. M. Główna, Ł. Kotyrba, J. Wójcik, J. Lach, „Dobór nośnika dla katalizatora do procesu otrzymywania glikolu propylenowego z glicerolu”, *Przemysł Chemiczny* 2019/7.
2. M. Główna, Ł. Kotyrba, J. Wójcik, P. Boberski, „Oznaczenie stabilności fazy aktywnej heterogenicznego katalizatora miedziowego stosowanego w procesie hydrogenolizy glicerolu do glikolu propylenowego”, *Przemysł Chemiczny* 2019/11.
3. M. Główna, T. Krawczyk, „New trends and perspectives in production of 1, 2-propanediol”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(19), 7274-7287, 2023.
4. M. Główna, J. Wójcik, P. Boberski, M. Pawlyta, W. Kwasny, D. Babilas, T. Krawczyk, „Bifunctional Cu,Zn/ γ -Al₂O₃ chromium-free catalyst for glycerol hydrogenolysis”- artykuł w trakcie poprawy po recenzjach w czasopiśmie *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
5. J. Wójcik, M. Główna, J. Garbaciak, M. Lukosek, P. Boberski, M. Muszyński, Ł. Kotyrba, K. Torchała, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz, R. Fisher, „Sposób otrzymywania katalizatora procesu wytwarzania glikolu propylenowego”, PL243075B1, 2023.
6. J. Wójcik, M. Główna, J. Garbaciak, M. Lukosek, P. Boberski, M. Muszyński, Ł. Kotyrba, K. Torchała, Z. Tomik, J. Waćkowski, K. Zwierz, J. Bąk, G. Matus, S. Brekier, M. Warzała, R. Fisher, J. Lach, M. Bartoszewicz, „Sposób otrzymywania glikolu propylenowego z gliceryny”, PL243076B1, 2023.

9.2.2. Pozostałe publikacje i patenty

1. P. Boberski, K. Torchała, H. Studnik, J. Wójcik, M. Głowska, N. Kuźnik, „Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers”, *Coatings*, 12(8), 1215, 2022.
2. M. Głowska, J. Wójcik, P. Boberski, T. Białecki, B. Gawron, M. Skolniak, T. Suchocki, „Sustainable aviation fuel—Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives”, *Renewable Energy*, 220, 119696, 2024.
3. J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik, „Sposób modyfikacji zeolitu”, PL243702B1, 2023.
4. J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, E. Pankalla, S. Golonka, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik, „Sposób modyfikacji zeolitu”, PL242702B1, 2023.
5. J. Wójcik, M. Lukosek, K. Torchała, K. Zwierz, Ł. Kotyrba, M. Muszyński, M. Głowska, G. Matus, J. Bąk, R. Grzesik, K. Koziół, T. Krawczyński, K. Żak, P. Rusek, S. Schab, K. Borowik, „Sposób modyfikacji zeolitu”, PL242701B1, 2023.

9.3. Staże naukowe

1. Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Nowych Syntez Chemicznych : 2-tygodniowy staż, Puławy, 2023 r.,

9.4. Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. Głowska M., Wójcik J., Kotyrba Ł., Boberski P., Głowska M., Wójcik J., Kotyrba Ł., The effect of selecting the catalyst support from the process of obtaining propylene glycol from glycerine, YoungChem, 10-14.10.2018, Bydgoszcz, (poster w języku angielskim).
2. Boberski P., Głowska M., Wójcik J., Kotyrba Ł., Determination of copper active phase stability of heterogenous catalyst for hydrogenolysis of glycerine to propylene glycol, YoungChem, 10-14.10.2018, Bydgoszcz, (poster w języku angielskim).
3. Głowska M., Wójcik J., Boberski P., Bartoszewicz M., Otrzymywanie biopolioli z sorbitolu, III Konferencja Naukowo-Techniczna- Innowacje w Przemysle Chemicznym, 29-30.10.2019, Gliwice, (poster w języku polskim).

4. Boberski P., Głowska M., Wójcik J., Kotyrba Ł., Wpływ składu fazy aktywnej katalizatora heterogenicznego na selektywność oraz konwersję w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego, III Konferencja Naukowo-Techniczna- Innowacje w Przemysle Chemicznym, 29-30.10.2019, Gliwice, (poster w języku polskim).
5. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Influence of active phase of the heterogenic catalyst of selectivity and conversion in the process of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, Ogólnopolska Konferencja Naukowa- Pierwsze letnia szkoła naukowa, 8.08.2020, konferencja online (poster w języku polskim).
6. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Krawczyk T., Hydrogenolysis of furfural to pentadiols using a bifunctional Cu,Zn/Al₂O₃ heterogeneous catalyst, The European Young Engineers Conference, 19-21.04 2021, Warszawa, (poster w języku angielskim).
7. Boberski P., Torchała K., Wójcik J., Boberski P., Wójcik J., Głowska M., Kuźnik N., Biodegradable slow-released fertilizer, The European Young Engineers Conference, 19-21.04 2021, Warszawa, (poster w języku angielskim).
8. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Krawczyk T., Preparation of an innovative bifunctional Cu, Zn/Al₂O₃ catalyst for the hydrogenolysis processes, Young Researchers Innovative Ideas: Science/Start-Ups/Industry VII International Conference Industry, 27-28.05 2021, Kraków, (poster w języku angielskim).
9. Boberski P., Torchała K., Wójcik J., Boberski P., Wójcik J., Głowska M., Kuźnik N., The use of natural polymers in coated fertilizers, Young Researchers Innovative Ideas: Science/Start-Ups/Industry VII International Conference Industry, 27-28.05 2021, Kraków, (poster w języku angielskim).
10. Boberski P., Torchała K., Wójcik J., Boberski P., Wójcik J., Głowska M., Kuźnik N., Biodegradowalne nawozy otoczkowane, XLV Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture, 21-24.11 2021, Karpacz, (poster w języku polskim).
11. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Krawczyk T., Otrzymanie innowacyjnego bifunkcyjnego katalizatora Cu,Zn/Al₂O₃ do hydrogenolizy glicerolu, Analiza Zagadnienia, Analiza Wyników – Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja IV, 5-6.03 2022, konferencja online, (poster w języku polskim).
12. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Otrzymanie biokomponentów paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych, Analiza Zagadnienia, Analiza Wyników – Wystąpienie Młodego Naukowca Edycja IV, 5-6.03 2022, konferencja online, (poster w języku polskim).

13. Wójcik J., Głowska M., Jaroszevska K., Otrzymanie biokomponentów paliw lotniczych na drodze procesów wodorowych, X Kongres Technologii Chemicznej TeChem, 11 – 14.05 2022, Wrocław (poster w języku polskim).
14. Boberski P., Torchała K., Wójcik J., Boberski P., Wójcik J., Głowska M., Kuźnik N., Modyfikowane polimery naturalne dla nawozów specjalistycznych, Biologia, Chemia i Środowisko - Spojrzenie Młodych Naukowców Edycja III, 20-22.05 2022, konferencja online, (poster w języku polskim).
15. Boberski P., Głowska M., Wójcik J., Production of Biofuels from Natural Resources via Hydroprocessing, IUPAC CHAINS 23, 20-25.05 2023, Haga, (poster w języku angielskim).
16. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Krawczyk T., Otrzymanie innowacyjnego bifunkcyjnego katalizatora Cu,Zn/Al₂O₃ do hydrogenolizy glicerolu, XI edycji ogólnopolskiej konferencji doktorantów, 22-23.04 2023, konferencja online, (poster w języku polskim).
17. Głowska M., Boberski P., Wójcik J., Krawczyk T., Preparation of innovative bifunctional CuO, ZnO/Al₂O₃ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol, Chemistry & Biotechnology International Conference, 22-23.06 2023, konferencja online, (poster w języku angielskim).
18. Błaszkiwicz J., Głowska M., Wójcik J., Boberski P., Improvement of catalyst activity in hydroisomerization of n-hexadecane towards multibranched hydrocarbons, Chemistry & Biotechnology International Conference, 22-23.06 2023, konferencja online, (poster w języku angielskim).
19. Głowska M., Wójcik J., Krawczyk T., Hordyjewicz-Baran Z., Wasilewski T., Nizioł-Łukaszewska Z., Technologia otrzymywania 1,2-propandiolu z glicerolu o jakości farmaceutycznej, Zrównoważony Rozwój w Obszarze Kosmetyków i Detergentów, 12.04 2024r, Kędzierzyn-Koźle (poster w języku polskim).

9.5. Inne osiągnięcia

1. Grant rektorski za publikacje wydane we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy lub partnera nieakademickiego w ramach IDUB programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Sustainable aviation fuel – Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives”.
2. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopiśmie TOP1, TOP10, czasopiśmie Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „New trends and perspectives in production of 1, 2-propanediol”. Badania

współfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach grantu DWD/4/21/2020-RJO15/SDW/003_14_US/003.

3. Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Sustainable aviation fuel–Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives”.

9.6. Szkolenia

1. Szkolenie pt.: Pisanie pracy doktorskiej; dr Jan Paczesny, listopad 2021 r.
2. Szkolenie pt.: Efektywne publikowanie naukowe; dr Jan Paczesny, listopad 2021 r.
3. Szkolenie pt.: Pisanie tekstów naukowych; dr hab. Piotr Siuda, listopad 2022 r.
4. Cykl szkoleń pt.: Akademia Menadżera, Krajowy Punkt Kontaktowy, 2022 r.
5. Szkolenie pt.: Zarządzanie projektami według standardu PMI PMBok z uwzględnieniem specyfiki zarządzania projektami badawczymi, Lynsky solution, marzec 2023 r.