

УДК 544.723

ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЛИЦЕРИНА В 1,2-ПРОПАНДИОЛ НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.Е. Шаранда, В.М. Сонцев, С.В. Прудис, Е.И. Иньшина, В.В. Брей*

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

Изучено превращение водно-глицериновых и этанольно-глицериновых растворов в пропиленгликоль с использованием двух реакторов, работающих при разных температурах. Найдено, что катализаторы $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ обеспечивают 100 % конверсию глицерина. Показано, что использование этанольно-глицериновой смеси позволяет повысить выход пропиленгликоля и продлить время стабильной работы катализатора.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы глицерин, как сопродукт (10 %) в производстве биодизеля, рассматривается в качестве возобновляемого сырья для получения таких полезных продуктов как пропиленгликоль и 1,3-пропандиол, простые и сложные эфиры глицерина, глицериновая кислота, глицеринкарбонаты, глицидол и пр. [1]. Глицерин относится к 12 базовым соединениям-блокам, которые ученые США определили, как перспективное возобновляемое сырье для производства современного ассортимента химических продуктов [1]. Пропиленгликоль рассматривается как один из наиболее перспективных крупнотоннажных продуктов, который можно получать из глицерина. В отличие от 1,3-пропандиола, который образуется из глицерина через аэробную ферментацию, 1,2-пропандиол можно получать с применением катализаторов [2–5]. В основном пропиленгликоль используют в производстве полиэфирных смол и полиуретанов (~40 %) и как растворитель в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности (~20 %) [6]. Его также применяют при производстве тормозных жидкостей, антифризов и теплоносителей вместо более токсичного этиленгликоля.

Обычно в каталитических экспериментах по трансформации глицерина в пропиленгликоль используют водно-глицериновые растворы [2–5]. В данном сообщении излагаются результаты по каталитическому превращению как водно-, так и этанольно-глицериновой смесей в 1,2-пропандиол с применением двух реакторов, работающих при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксидных катализаторов были получены как сосаждением из растворов солей никеля, меди и алюминия, так и пропиткой полученных оксидов растворами солей хрома и платины.

Совместное осаждение в водном растворе. Для синтеза смешанных оксидов $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu} : \text{Al} = 3 : 2$ и $\text{Ni} : \text{Al} = 3 : 2$, атомные) к водным растворам нитратов алюминия и меди, а также алюминия и никеля добавляли стехиометрическое количество 3 N NaOH до полного выпадения осадка гидроксидов металлов. После старения осадков в течение 20 ч при комнатной температуре их промывали водой и фильтровали. Полученные гели экструдировали, а затем высушивали при 120 °С. Высушенные гранулы прокаливали при 400 °С в течение 3 ч и измельчали, отбирая фракцию 0.5–2 мм. Далее эти образцы обозначены как $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Пропитка оксида алюминия и смешанных оксидов $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$. 0.3 мас. % Pt наносили на оксидную подложку Al_2O_3 (Alvigo, фракция 0.5–2 мм) и синтезированный $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, пропитывая их водным раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой и термообработкой при 400 °С в течение 2 ч (далее $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Оксид хрома 8 мас. % наносили на смешанные оксиды $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, пропитывая их водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, с последующей сушкой и термообработкой при 400 °С в течение 2 ч

* контактный автор brei@ukr.net
ХФТП 2012. Т. 3. № 1

(далее образцы Cu/Al₂O₃-Cr₂O₃ и Ni/Al₂O₃-Cr₂O₃).

Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Poze Size Analyser).

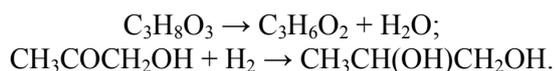
Превращение глицерина исследовали на установке с двумя последовательными проточными реакторами. Это позволяло загружать разные катализаторы в первый и второй реактор и соответственно отдельно анализировать продукты реакции на их выходе. В реакторы из нержавеющей стали диаметром 10 мм загружали по 3 см³ гранулированного (0.5–2 мм) катализатора. Предварительно катализаторы восстанавливали в потоке водорода при 180–200 °С в течение 4 ч. В экспериментах использовали глицерин («фарм») и 96 % этанол. Подачу этанол-глицериновой (мольное соотношение 3 : 1, 33 мас. %) и водно-глицериновых смесей (30 мас. %) варьировали в пределах 3–20 ммоль C₃H₈O₃/г_{кат}/ч с использованием насоса Waters–590. Соответственно объемная скорость подачи жидкой смеси составляла 1–6 ч⁻¹. Эксперименты проводили в потоке водорода (100–200 мл/мин) при давлениях 0.11–0.2 МПа.

Состав продуктов анализировали на газовом хроматографе Chrom–5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены параметры пористой структуры синтезированных металлосодержащих оксидов, которые относятся к мезопористым материалам.

Как было показано Сато с соавторами [2, 3], каталитический процесс гидрирования глицерина до пропиленгликоля протекает в две стадии с первоначальным образованием гидроксиацетона (ацетона), который затем гидрируется в пропиленгликоль:



При этом экзотермический процесс гидрирования термодинамически выгодно проводить при более низких температурах (~170–120 °С), чем дегидратацию глицерина (200–250 °С). Поэтому авторы [3] использовали градиентный реактор. Тестирование различных металлоксидных

катализаторов (Cu/Al₂O₃, Cu/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃, Cu/CeO₂, Cu/MgO, Cu, (Ni), (Co) Ренея и др. [2, 4–5]) в этом процессе показало, что 100 % конверсию глицерина обеспечивает Cu/Al₂O₃ [2]. Мы использовали этот катализатор в первом реакторе, а во втором – тестировались другие синтезированные металлосодержащие оксиды (табл. 1).

Таблица 1. Текстуальные параметры синтезированных образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Pt/Al ₂ O ₃	270	0.8	10.6
Ni/Al ₂ O ₃ (Ni 21 мас. %)	155	0.3	7.7
Ni/Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (Ni 20 мас. %)	145	0.3	7.1
Cu/Al ₂ O ₃ (Cu 22 мас. %)	160	0.3	7.5
Pt-Cu/Al ₂ O ₃ (Cu 22 мас. %)	150	0.3	7.5
Cu/Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (Cu 21 мас. %)	152	0.3	7.2

Полученные результаты показывают, что при температурах в первом реакторе выше 200 °С конверсия глицерина составляет 100 %. Как для водно-глицериновой, так и этанол-глицериновой смеси наблюдался период приработки катализаторов, который длится около 4 ч (рис. 1). В этот период выход пропиленгликоля возрастает примерно на 15 %. Далее в течение последующих 4 часов наблюдается стабильная работа установки, а затем для водно-глицериновой смеси выход гликоля начинает снижаться, в то время как в спирто-глицериновой смеси снижения выхода не наблюдалось после 50 ч работы. Снижение выхода пропиленгликоля наблюдалось также при замене спирто-глицериновой смеси на водно-глицериновую. Однако при обратной замене водно-глицеринового раствора на этанольно-глицериновый наблюдалось постепенное восстановление значений выхода гликоля. Такое поведение катализаторов (Cu/Al₂O₃ в первом реакторе и Cu/Al₂O₃-Cr₂O₃ – во втором) означает, что активные Cu-центры

могут окисляться в присутствии воды и восстанавливаться в парах этанола.

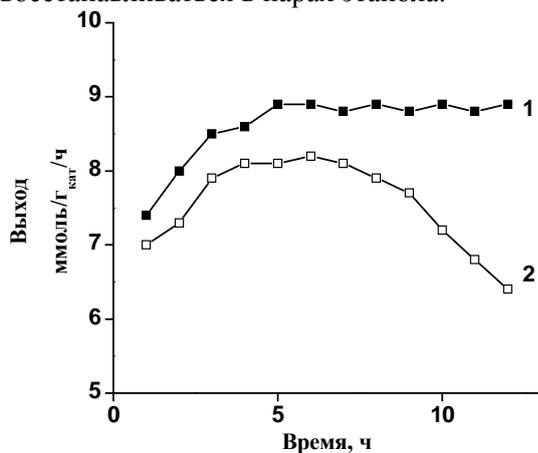


Рис. 1. Изменение во времени выхода пропандиола для этанол-глицериновой (1) и водно-глицериновой (2) смеси (нагрузка $11.6 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$, поток $\text{H}_2 = 100 \text{ мл/мин}$)

В табл. 2 приведен состав продуктов превращения растворов глицерина в первом и втором реакторах после 5 ч работы установки. Как видно, гидрирование ацетала до 1,2-пропандиола в значительной степени происходит уже в первом реакторе, причем содержание гидроксиацетона практически одинаково при использовании спирто-глицериновой и водно-глицериновой смеси. Этот процесс эффективнее протекает при более низкой температуре во втором реакторе, что согласуется с данными [3]. Следует отметить, что гидрирование ацетала протекает полнее в случае использования спиртоглицеринового раствора (табл. 2).

Как показали эксперименты, этанол не является вполне инертным разбавителем глицерина. Так, при пропуске индивидуального этанола в первом реакторе значительная его часть (до 20 %) дегидрируется до ацетальдегида и далее протекают реакции, типичные для процесса получения этилацетата из этанола [7] (альдольная конденсация, образование сложных эфиров, кетонов). Во втором реакторе эти продукты в большей части обратно подвергаются гидрированию с образованием этанола. В присутствии глицерина процесс дегидрирования этанола подавляется, поскольку глицерин конкурирует за активные Cu-центры на поверхности катализатора. Так, при содержании глицерина в этаноле всего 6 мас. % содержание

ацетальдегида снижается вдвое, а при концентрации глицерина 40 % образование CH_3CHO в первом реакторе снижается на порядок и становится таким же, как при использовании водноглицериновой смеси.

Таблица 2. Состав продуктов превращения водно-глицериновой и этанол-глицериновой смесей в первом ($T_1 = 220 \text{ }^\circ\text{C}$) и втором ($T_2 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$) реакторе при нагрузке $18.5 \text{ ммоль C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$ и потоке $\text{H}_2 = 100 \text{ мл/мин}$

Смесь	Реактор	Продукты реакции, %		
		ацетол	пропилен-гликоль	другие
глицерин / вода (30 %)	1-й $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	34	52	$\text{CH}_3\text{CHO} - 1 \%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 6 \%$, $\text{CH}_3\text{COOH} - 1 \%$, не идент. - 6 %
	2-й $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Cr_2O_3	19	70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 4 \%$, $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} - 2 \%$, не идент. - 5 %
глицерин / этанол (33 %)	1-й $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$	33	50	$\text{CH}_3\text{CHO} - 1 \%$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - 1 \%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} - 2 \%$, не идент. - 13 %
	2-й $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Cr_2O_3	11	86	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - 1 \%$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} - 1 \%$, не идент. - 1 %

Сравнение катализаторов гидрирования. Как уже отмечалось, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор в первом реакторе обеспечивает 100 % конверсию глицерина при $T \geq 200 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом образующийся ацетол частично (30–40 %) гидрируется в пропиленгликоль в первом реакторе. Следует заметить, что проведение опытов в атмосфере аргона, а не водорода, позволяет повысить селективность по ацетолу до 85 %. Более полное восстановление этого оксикетона происходит во втором реакторе. Как видно из рис. 2, более активным оказался медь-содержащий оксид алюминия $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, тогда как Ni и Pt, нанесенные на Al_2O_3 , обеспечивают конверсию гидроксиацетона на уровне 30 %. На $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Cr_2O_3 конверсия достигает 87 % при 73 % селективности по пропилен-

гликолю. Однако допирование катализатора $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ платиной (0.3 %) привело к снижению конверсии до 49 % (рис. 2), и при этом он достаточно быстро дезактивируется.

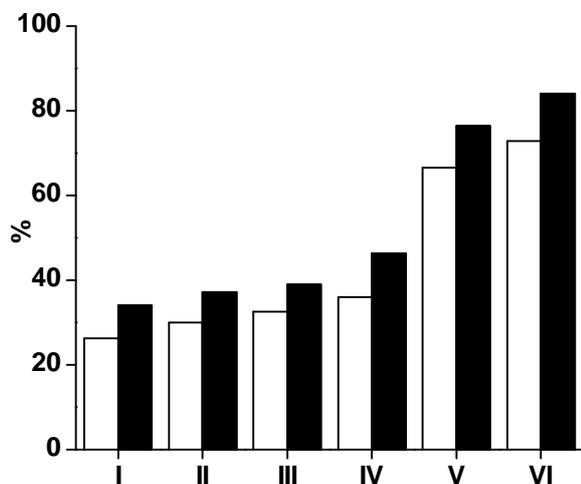


Рис. 2. Значения конверсии ацетола (■) и селективности по пропиленгликолю (□) на различных катализаторах: I – $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, II – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, III – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, IV – $\text{Cu-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, V – $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, VI – $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$. ($T_1=220^\circ\text{C}$, $T_2=165^\circ\text{C}$, нагрузка = 18,5 ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\Gamma_{\text{кат}}/\text{ч}$, поток $\text{H}_2 = 100$ мл/мин)

Влияние нагрузки на катализатор и мольного соотношения водород/глицерин на выход пропиленгликоля. Эксперименты проводились для спиртоглицериновой смеси при температуре в первом реакторе 220°C ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ катализатор), а во втором реакторе 170°C ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$) и потоке водорода – 200 мл/мин. Проводился анализ продуктов на выходе, как из первого, так и второго реактора. Как видно (рис. 3), при увеличении нагрузки на катализатор в первом реакторе конверсия ацетола в пропиленгликоль немного снижается (до 10 %). Во втором реакторе нагрузка практически не влияет на содержание 1,2-пропандиола в продуктах реакции (86–80 %) при 87–90 % конверсии ацетола. Такая устойчивая работа полученных катализаторов позволяет достигать достаточно высокой производительности по пропиленгликолю на уровне 9–9.5 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ч}$, что примерно на порядок превышает данные [3].

Существенное влияние на конверсию и селективность превращения ацетола в пропиленгликоль оказывает мольное соотношение водород : глицерин. Причем этот

параметр оказался существенным как в первом, так и во втором реакторе.

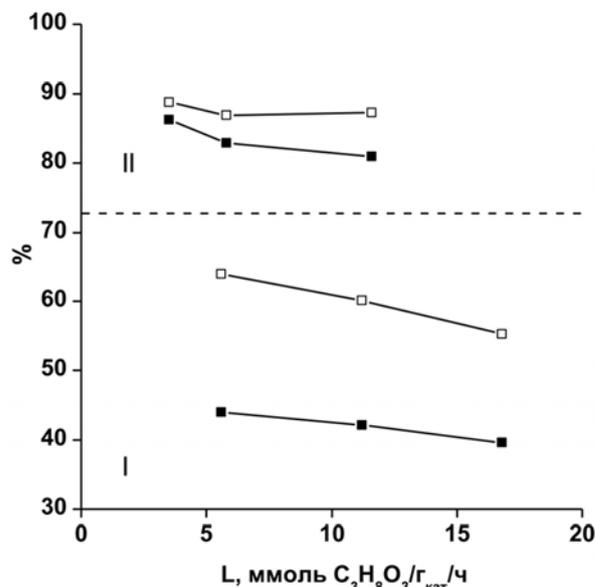


Рис. 3. Значения конверсии ацетола (□) и селективности по пропандиолу (■) в первом (I) и втором (II) реакторах при различных нагрузках на катализатор

В первом реакторе увеличение потока водорода от 100 до 200 $\text{см}^3/\text{мин}$, что соответствует изменению мольного соотношения $\text{H}_2 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ от 23 до 46 моль/моль при нагрузке 11.6 ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\Gamma_{\text{кат}}/\text{ч}$, приводит к увеличению конверсии ацетола в пропиленгликоль с 30 % до 60 % (рис. 4).

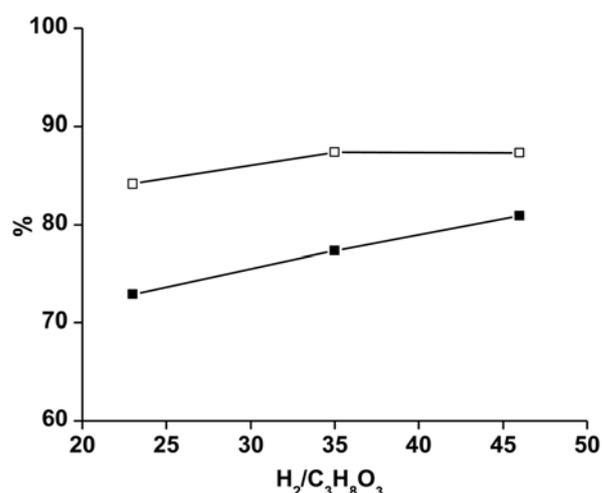


Рис. 4. Влияние мольного отношения водород/глицерин на эффективность работы двухконтурного реактора: конверсия ацетола (□), селективность по пропиленгликолю (11.6 ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\Gamma_{\text{кат}}/\text{ч}$) (■)

Проведение процесса в избытке водорода способствует повышению содержания

пропиленгликоля в продуктах реакции, что согласуется с данными [3].

ВЫВОДЫ

Показано, что $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ эффективно катализируют конверсию водно- и этанольно-глицериновых смесей в пропиленгликоль. Найдено, что высокий выход пропандиола (до 9.4 ммоль/г_{кат}/ч) достигается при температуре 220 °С в первом реакторе и 165 °С во втором реакторе при мольных отношениях водород/глицерин больших 20. Показано, что применение этанольно-глицериновых растворов, в сравнении с водно-глицериновыми, позволяет повысить выход пропиленгликоля и продлить время стабильной работы катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Werpy T., Peterson G.* Top value added chemicals from biomass // Pacific Northwest National Laboratory, National Renewable Energy Laboratory. – 2004. – V. 1. – P. 1–63.
2. *Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al.* Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts // Appl. Catal. A. – 2008. – V. 347. – P. 186–191.
3. *Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al.* Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure // Appl. Catal. A. – 2009. – V. 371. – P. 60–66.
4. *Wawrzetz A., Peng B., Hrabar A. et al.* Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol // J. Catal. – 2010. – V. 269. – P. 411–420.
5. *Schidt S., Tanielyan S.K., Martin N. et al.* Selective conversion of glycerol to propylene glycol over fixed bed Raney Cu catalysts // Top. Catal. – 2010. – V. 53. – P. 1214–1216.
6. *Propylene glycols* // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fuel to Heat Stabilizers. – 4th ed. – New York: John Wiley and Sons, Inc. – 1994. – V. 12. – P. 365–370.
7. *Шаранда М.Е., Прудіус С.В., Брей В.В.* Одностадийный синтез этилацетата из этанола на $\text{Cu}/\text{ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74, № 12. – С. 78–82.

Поступила 03.08.2011, принята 27.10.2011

Перетворення гліцерину в 1,2-пропандіол на біфункціональних катализаторах

М.Є. Шаранда, В.М. Сонцев, С.В. Прудіус, О.І. Іншина, В.В. Брей

*Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, brei@ukr.net*

Вивчено перетворення водно-глицеринових та етанольно-глицеринових розчинів у пропиленгликоль з використанням двох реакторів, що працюють при різних температурах. Знайдено, що $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ забезпечують 100 % конверсію глицерину. Показано, що застосування етанольно-глицеринової суміші дозволяє підвищити вихід пропиленгликолю і подовжити час стабільної роботи катализатора.

Transformation of glycerol to 1,2-propanediol over the bifunctional catalysts

M.E. Sharanda, V.M. Sontsev, S.V. Prudius, E.I. Inshina, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

The transformation of water-glycerol and ethanol-glycerol mixtures into propylene glycol using two reactors operating at different temperatures was studied. It is found that $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ catalysts provide 100 % conversion of glycerol. It is shown that utilization of ethanol-glycerol mixture allows increasing the yield of propylene glycol and extending the time of stable work of the catalyst.