

5. *Tsodikov M.V., Kugel V.V., Yandieva F.A.* et al. // Pure Applied Chemistry, 2004. Vol. 76. № 9. P. 1769.
6. *Tsodikov M.V., Yandieva, F.A. Kugel V.Ya.* et al. // Catalysis Letters 2008. Vol. 121. № 3-4. P. 199.
7. *Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В.* и др. // Кинетика и Катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 552.
8. *Stadelmann P.* // Ultramicroscopy, 1987. Vol. 21. P. 131.
9. *Zhong X., Zhu J., Liu J.* // Catalysis. 2005. Vol. 236. P. 9.
10. *Petraszek A., Costa P.D., Markues R.* et al. // Catalysis Today. 2007. Vol. 119. P. 187.
11. *Kwark J.H., Hu J., Mei D.* et al. // Science. 2009. Vol. 325. P. 1670.
12. *Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Yandieva F.A.* et al. // Abstracts of VIII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», June 29—July 2, 2009. Novosibirsk. P. 106.
13. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M.* et al. // «Heterodimetallic PdII-based carboxylate-bridged complexes: Synthesis and structure of single-crystalline PdII—M (M = MnII, CoII, NiII, CuII, ZnII, NdIII, EuIII, CeIV) acetates» // Inorg. Chim. Acta. 2006. Vol. 359. P. 2072.
14. *Shcheglov P.A., Drobot D.V.* // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2378.
15. *Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N.* et al. // Digest reports of the XVII international synchrotron radiation conference (SR-2008), June, 15—20. 2008, Novosibirsk. P. 7.
16. *Olah G.A., Moluar A.* Hydrocarbon Chemistry. New York: Wiley. 1995. P. 527.
17. *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В.* и др. // Кинетика и катализ, 2008. Т. 39. № 1. С. 120.
18. *Хасин А.А.* // РХЖ, общества им. Д.И. Менделеева. 2003, Т. XLVII. С. 36.
19. Пат. 2325219 (РФ) от 27 мая 2008 г.
20. *Цодиков М.В.* Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 09», 6—8 октября, Москва, 2009. С. 264.
21. *Gallezot P.* In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. PL 6. P. 102.

УДК 665.644.0973

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И НИЗШИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ—ВЫСОКООКТАНОВЫХ БИОДОБАВОК К МОТОРНОМУ ТОПЛИВУ

© 2010 г. **С.Д. Варфоломеев**¹,
В.Б. Вольева¹, **С.В. Усачев**¹,
И.С. Белостоцкая¹,
Н.Л. Комиссарова¹,
А.В. Малкова¹, **А.И. Нехаев**²,
А.Л. Максимов², **Г.Г. Макаров**¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Введение

Производство основных видов жидкого биотоплива — биодизельного и биоэтанола — сопровождается образованием значительных количеств полиолов (глицерина в производстве биодизельного

топлива, пятиатомных моносахаридов в производстве биоэтанола), которые в рамках существующих технологий не находят полного применения, хотя использованию глицерина в последнее десятилетие-

тие уделяется значительное внимание [1]. Наиболее распространенные предлагаемые способы его переработки: получение акролеина дегидратацией на кислотных катализаторах [2—4], селективное окисление в глицериновую кислоту и дигидроксиацетон на нанесенных Pt- или Pd-катализаторах [5], гидрогенолиз в 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол [6, 7], карбоксилирование до соответствующего карбоната на основных или кислотных катализаторах [8]. Тем не менее, значительная часть глицерина как сопродукта в производстве биодизельного топлива рассматривается как сливаемый отход. Его использование непосредственно для создания дополнительных компонентов биотопливных композиций должно увеличить экономичность производства и улучшить экологические характеристики.

Экспериментальная часть

Согласно типовым методикам кислотно-катализируемой конденсации глицерина и ацетона:

1. Смесь глицерина (9,2 г, 0,1 М), ацетона (7 г, 0,12 М) и амберлиста или КУ-2 (1 г) кипятили 3 ч с перемешиванием магнитной мешалкой, катализатор отделяли фильтрованием.

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ (см. ниже). Ацетон отгоняли при атмосферном давлении, из оставшейся массы выделяли 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (золькеталь) (5 г, 38 %) перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.), $t_{\text{кип.}} = 89\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9];

2. К смеси глицерина (9,2 г, 0,1 М) и ацетона (7 г, 0,12 М) при перемешивании добавляли 1 мл АсОН. Через 4—5 мин образовывался гомогенный раствор, к которому добавляли 10 г (0,1 М) уксусного ангидрида, 3 ч кипятили, затем реакционную смесь фракционировали перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.). Отобраны две фракции — до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (АсОН, 11 г) и $89\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$ (золькеталь), 12,3 г, 93 %. Методом ТСХ на силуфол в системе гексан — эфир (соотношение 1:1) в продукте обнаружена небольшая примесь ацилированного по гидроксиметильной группе кетала. Эталонный ацетат получен взаимодействием кетала с уксусным ангидридом;

3. Смесь глицерина (18,4 г, 0,2 М), ацетона (14 г, 0,24 М), амберлиста или КУ-2 (2г) кипятили 25—30 мин до гомогенизации, затем в раствор на подвеске погружали капсулу из пористого стекла или ткани, заполненную осушителем (25 г), продолжали нагревание в течение 2,5 ч. Капсулу извлекали, промывали ацетоном, присоединяя его к реакционной массе. Катализатор отделяли фильтрованием, ацетон отгоняли, из остатка выделяли золькеталь (24 г, 90 %) перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.), $t_{\text{кип.}} = 89\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что при небольшом содержании глицерина в реакционной смеси она эффективно разделяется на индивидуальные компоненты при пропускании ацетонового раствора после отделения катализатора через слой силикагеля. Первым выходит более подвижный кеталь, затем глицерин, контроль осуществляется методом ТСХ на силуфол в системе гексан — эфир (соотношение 1:1). Для разделения смесей кетала и глицерина с большим содержанием глицерина можно использовать экстракцию кетала хлороформом. Методом ТСХ показано, что глицерин не переходит в экстракт. Хроматограммы проявляли в парах йода.

В качестве катализаторов в работе использованы: амберлист, катионит в кислой форме КУ-2 (средний размер частиц 1—2 мм, кислотность 1,4 ммоль/г); фторированный сульфокатионит С-4СФ в кислой форме (кислотность —1 ммоль/г), катализатор на основе кислой формы β -цеолита (цилиндрическая форма, диаметр около 1,5 мм; содержание цеолита 70 %, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), цеолит ЦВМ в кислой форме; β -цеолит в кислой форме (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$); цеолит X (натриевая форма цеолита трижды обменена с нитратом аммония и термообработана при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На основе полистирола с применением в качестве сшивающего агента этиленгликольдимета-

Варфоломеев С.Д. — директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, член-корр. РАН, докт. хим. наук, профессор (119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (495) 939-35-89. E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru.

Вольева В.Б. — зав. лабораторией того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-72-86. E-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru.

Усачев С.В. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-74-88. E-mail: usachev@chph.ras.ru.

Белостоцкая И.С. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53.

Комиссарова Н.Л. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53. E-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru.

Малкова А.В. — мл. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53.

Нехаев А.И. — вед. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза РАН, канд. хим. наук (119991 Москва, Ленинский пр., 29). Тел.: (495) 955-43-09. E-mail: max@ips.ac.ru.

Максимов А.Л. — зав. лабораторией того же института, докт. хим. наук. Тел.: (495) 955-43-09. E-mail: max@ips.ac.ru.

Макаров Г.Г. — зам. директора Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, канд. хим. наук (119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (495) 939-73-68. E-mail: makarov@sky.chph.ras.ru.

крилата получен магниточувствительный сульфокатионит, содержащий в гранулах частицы металла, главным образом, железа. Для введения сульфогрупп в гранулы промежуточного композиционного сополимера использован метод низкотемпературного (40 °С) сульфирования серной кислотой в присутствии сульфата серебра. Остальные процедуры соответствуют стандартным методикам получения сульфокатионитов, приведенным, например, в [10].

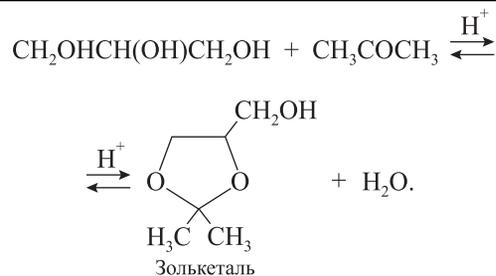
Сульфатированные оксиды синтезировали согласно [11]. TiO_2 (Sigma-Aldrich), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fluka, чистый) и силикагель КСК (диаметр пор 100 нм, удельная поверхность 150 м²/г) были использованы в качестве носителей. Из носителей выделяли фракцию в диапазоне от 1,02 до 1,20 мм, которую пропитывали серной кислотой (10 мас.%). Катализатор сушили сутки при 100 °С и сутки при 500 °С в токе воздуха.

Сульфатированный оксид циркония синтезировали следующим образом: получали гидроксид циркония осаждением из 10 %-ного водного раствора оксихлорида 25 %-ным водным раствором аммиака (до pH = 10), полученный осадок выдерживали 24 ч, отделяли, промывали и сушили 72 ч при 110 °С; для сульфатирования использовали 0,5-М раствор серной кислоты, добавляя 2,1 мл H_2SO_4 на 1 г полученного материала. Осадок отфильтровывали и сушили 12 ч при 110 °С, а затем прокаливали 5 ч при 550 °С.

Продукты катализации глицерина анализировали с использованием ГЖХ на хроматографе «Кристалл Люкс 2000», снабженном пламенно-ионизационным детектором с колонкой «SPB™ Octyl L (Supelco)» 30 м × 0,25 мм, $d_f = 1,00$ мкм. Температура испарителя и детектора 300 °С. Использовали режим температурного программирования; начальная температура колонки — 60 °С (3 мин); скорость нагрева 20 °С/мин, конечная температура колонки — 240 °С (9 мин).

Результаты и обсуждение

Полиолы в натуральном виде несовместимы с неполярной углеводородной средой. Возможная химическая модификация для придания им липофильности — превращение в циклические кетали (диоксоланы) в результате конденсации с карбонильными соединениями (ацетоном, другими кетонами и альдегидами), например:



Кетали достаточно хорошо совместимы с углеводородным топливом, а в композиции со спиртами способны существенно увеличить октановое число и стабилизировать фазовую однородность композиционного топлива в широком интервале температур (табл. 1, 2) [12].

Таблица 1
Изменение октанового числа композиций ($\Delta\text{OЧ}$) углеводородного топлива с кеталями ИБХФ-1-3 и этиловым спиртом

Кеталь ИБХФ	Содержание, об.%, в композиции		$\Delta\text{OЧ}$
	кеталья	спирта	
ИБХФ-1 (глицерин-ацетон)	0	10	4
	10	0	1,7
	10	10	9,4
	15	15	14,8
ИБХФ-2 (глицерин-метилэтилкетон)	10	0	0,9
	10	10	8,5
ИБХФ-3 (глицерин-циклогексанон)	10	0	0,5
	10	10	6,6

Таблица 2
Стабилизирующая способность добавок кеталей ИБХФ к спирто-бензиновой композиции (СБК) с 10%-ным содержанием спирта

Кеталь ИБХФ	Добавка, об.%, в композиции	$t_{\text{рассл.}}$, °С
ИБХФ-1 (золькеталь)	0	-10,4
	1	-10,6
	10	< -30
ИБХФ-2 (глицерин-метилэтилкетон)	1	-16,2
	10	< -30
ИБХФ-3 (глицерин-циклогексанон)	1	-16,5
	10	< -30

Образование кеталей — обратимый кислотно-катализируемый процесс, поэтому в разработке технологической базы для их синтеза центральным является создание эффективной и удовлетворяющей современным экологическим требованиям каталитической системы.

На примере наиболее практически важной конденсации глицерина и ацетона с образованием золькетала проведено исследование ряда гомогенных и гетерогенных каталитических систем кислотохарактера. Первую группу составляют комплексные соединения глицерина, образующиеся при его взаимодействии с H_3BO_3 , V_2O_5 , CaCl_2 , P_2O_5 , а также уксусная кислота и ее ангидрид. Их выбор обусловлен как достаточной кислотностью, так и способностью удерживать выделяющуюся в процессе конденсации воду.

Эти системы являются исходно двухфазными (глицерин смешивается с ацетоном лишь в ограниченных количествах), а гомогенизация наблюдается в ходе процесса при достижении определенной концентрации образующегося кетала. На указанных катализаторах проведена серия испытаний с разными количествами (5—10 % от массы глицерина) катализатора, с разными соотношениями реагентов (глицерин : ацетон = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2), изменением температурного режима (от 20 до 56 °С) и длительности процесса. Во всех случаях степень конверсии глицерина, соответствующая положению равновесия конденсации при избранных условиях, не превышает 45—55 % (данные ГЖХ), с близким к количественному выходом кетала в расчете на вступивший в реакцию глицерин.

Показано, что кубовый глицерин с катализатором в нем может быть использован повторно в нескольких циклах превращений, что в целом позволяет осуществить процесс как безотходный. Кетализация при участии АСОН, использованной в количестве от 5 до 50 об.%, идет в условиях гомогенности реакционной смеси, что, однако, не влияет существенно на степень конверсии глицерина ($\approx 40\%$). Поднять выход кетала в одном цикле до 90 % удалось применением эквивалентного количества одноименного ангидрида Ac_2O , химически связывающего выделяющуюся воду. При этом наблюдается образование незначительного количества ацетата кетала ($\approx 5\%$), который не ухудшает октановый индекс композиционного топлива.

Общий недостаток гомогенно-каталитической кетализации — необходимость вакуумной ректи-

фикации для выделения продукта из реакционной смеси.

В серии гетерогенных кислых катализаторов исследованы специально приготовленные сульфатированные оксиды алюминия, титана, циркония, кремния, фосфорная кислота, нанесенная на силикагель с последующей высокотемпературной обработкой, а также полимерные сульфокислоты типа амберлист, нафион, КУ-2. Установлено, что при двукратном избытке ацетона достигается конверсия глицерина 23—55 %. Показано, что для селективного хода процесса, не осложняемого автоконденсацией ацетона, катализатор должен быть среднекислотным.

Оптимальными катализаторами в случае глицерина являются катионообменная смола в кислой форме КУ-2 и амберлист. Для сильнокислотных катализаторов, таких как сульфатированные оксиды алюминия или циркония, выходы кетала существенно ниже ($\approx 20\%$).

Для достижения большей экономичности процесса кетализации необходимо тем или иным образом смещать положение равновесия в сторону продуктов за счет использования либо значительных количеств катализатора со свойством водоотнимающего агента, либо большого избытка ацетона. Показано, что кетализация глицерина идет с приемлемыми выходами ($\approx 80\%$ за 3 ч согласно данным ГЖХ) при четырехкратном избытке ацетона при 65—75 °С. Для достижения практически значимого выхода продукта необходимо массовое соотношение катализатора с субстратом 1 к 5.

Применение полимерных сульфокислот (коммерчески доступных амберлиста, нафиона, КУ-2) не осложняется побочными превращениями. Влияние их нивелировано. В идентичных условиях (глицерин : ацетон = 1 : 1,2, количество катализатора 10 мас.%, $t = 56\text{ °C}$, 3-ч перемешивание) достигается выход кетала $\approx 45\%$, не увеличивающийся при увеличении длительности процесса. Этот результат использован в качестве базового для разработки улучшенной каталитической системы кетализации, позволяющей достичь близкого к количественному выхода целевого продукта и упростить операции по его выделению.

В лабораторных условиях синтезировали новый катализатор — модифицированный аналог амберлиста, содержащий частицы магниточувствительных металлов, главным образом, железа. Для этого

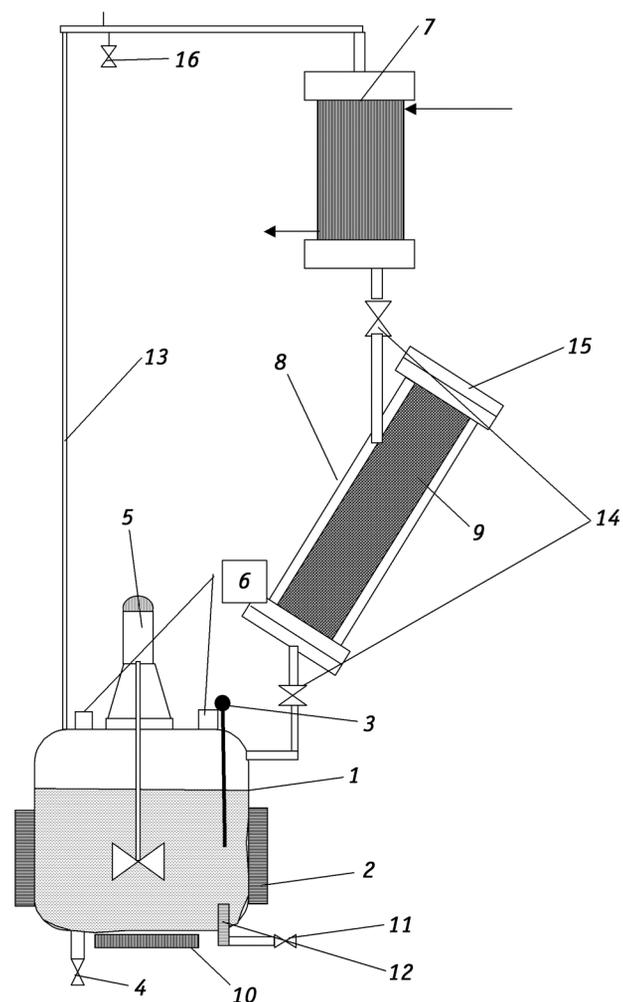
провели суспензионную (гранульную) полимеризацию стирола в присутствии порошка металла. В качестве сшивающего агента, обеспечивающего сетчатую пористую структуру, использовали этиленгликольдиметакрилат. Такой катализатор легко отделяется от реакционной массы с помощью магнита. Методика его синтеза позволяет получать гранулы с более развитой поверхностью вытравливаем частиц металла при промывании соляной кислотой. Это позволяет сократить количество применяемого в одном цикле катализатора до 5–7 % при том же времени достижения равновесной концентрации кеталя (45 % за 3 ч).

Очевидно, что для существенного увеличения выхода кеталя необходимо тем или иным способом удалять воду из реакционной системы. Один из таких способов реализован в пилотной установке, предусматривающей пропускание паров кипящего ацетона вместе с парами выделяющейся воды через колонну с адсорбентом — осушителем и возврат конденсата ацетона в реактор.

Установка (см. рисунок) представляет замкнутый контур из трех узлов: реактора (объем 7,5 л, рабочий объем 5 л), холодильника и осушителя, смонтированный на общей раме и оснащенный необходимыми коммуникациями и средствами автоматизации. Температура в реакторе поддерживается автоматически с помощью датчика и температурного реле. Время работы установки задается в программном реле времени (150–180 мин). По насыщении осушителя водой его заменяют. В конструкции установки предусмотрена возможность модернизации управления для работы в полностью автоматическом режиме.

Удаление воды вместе с парами ацетона возможно также при барботировании паров ацетона через нагретый до 70–75 °С глицерин с присутствующим в нем катализатором. При этом отпадает необходимость в механическом перемешивании, выход кеталя за 3 ч барботажа достигает 65 %.

Наилучший результат с выходом кеталя более 90 % за 3 ч получен в каталитической системе с композиционным катализатором, компоненты которого, выполняющие функцию кислоты и водоотнимающего агента (соль щелочноземельного металла) разделены проницаемой для смеси глицерин — ацетон перегородкой (пористое стекло, ткань). Это предотвращает деактивацию поверхности кислотного компонента при механическом смешивании с кристаллогидратами осушителя. Важно, что в коорди-



Технологическая схема пилотной установки:

1 – реактор; 2 – нагреватель; 3 – термодатчик; 4 – вентиль слива; 5 – мешалка; 6 – люки загрузки компонентов; 7 – холодильник; 8 – осушительная колонна; 9 – кассета с осушающим агентом; 10 – электромагнит; 11 – вентиль выгрузки; 12 – сетчатый фильтр; 13 – паровая труба; 14 – подвижки; 15 – крышка; 16 – предохранительный клапан

национной сфере соли-дегидратанта удерживаются не только вода, но и глицерин. Отмечалось, что подобные комплексы глицерина также способны выполнять каталитическую функцию в процессе кетализации, что должно усиливать действие сульфонатного катализатора. Система обеспечивает двойной каталитический эффект с одновременным связыванием воды. По-видимому, эффективность такого решения определяется увеличением способности к связыванию воды солями щелочноземельных металлов при их комплексобразовании с глицерином. Очевидно, развитие технологической базы для реализации процесса по данной схеме наиболее целесообразно.

Заключение

Циклические кетали на основе полиолов растительного происхождения являются новым классом биодобавок к моторным топливам, обладающих октанповышающей и стабилизирующей активностью. Создание каталитической системы синтеза — центральный момент в разработке технологической базы их производства. Полученные в работе результаты на примере наиболее важной в практическом отношении системы глицерин — ацетон представляют три пригодных для реализации в расширенных масштабах варианта синтеза кеталей, окончательный выбор между которыми может быть сделан в результате подробного экономического анализа.

Литература

- Catalysis for Renewables / Ed. Gabriele Centi, Prof. Dr. Rutger A. van Santen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
- Corma A., Huber G.W., Sauvanaud L., O'Connor P.* // J. Catal. 2008. Vol. 257. P. 163.
- Ott L., Bicker M., Vogel H.* // Green Chem. 2006. Vol. 214.
- Atia H., Armbruster U., Martin A.* // J Catal. 2008. Vol. 258. P. 71.
- Villa A., Campione C., Prati L.* // Catal Lett. 2007. Vol. 115. P. 133.
- Feng J., Fu H., Wang J., Li R., Chen H., Li X.* // Catal Commun. 2008. Vol. 9. P. 1458.
- Alhanash A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // Catal. Lett. 2008. Vol. 120. P. 307.
- Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Pastore C.* // J Mol Catal A Chem. 2006. Vol. 257. P. 149.
- Hibbert A., Morazain B.* // Can. Journal of Research. 1930. Vol. 2. P. 214.
- Marczewski M., Jakubiak A., Marczewska H. et al.* // Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 2513—2522.
- Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б.* Синтетические ионообменные материалы, М.: Химия, 1978.
- Пат. 2365617 (РФ). Октаноповышающая добавка к бензину / С.Д. Варфоломеев, Г.А. Никифоров, В.Б. Вольва и др.

Книги издательства «Калвис»:

ВИНИЛХЛОРИД: ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Авторы: М.Р. Флид, Ю.А. Трегер

Винилхлорид — один из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Сведения о нем изложены в двух книгах.

В первой книге рассмотрены научные и прикладные аспекты способов получения винилхлорида, приведены основные кинетические и технологические закономерности процесса его получения гидрохлорированием ацетилена, а также процессов прямого и окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, являющихся составными частями производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Описаны катализаторы, используемые в этих процессах. Приведены разные модификации промышленных технологических процессов получения винилхлорида и параметры их работы. Рассмотрена сырьевая база для производства винилхлорида.

Во второй книге рассмотрены варианты переработки отходов производства. Приведены данные о влиянии винилхлорида на человека и окружающую среду. Изложены тенденции развития технологии производства винилхлорида.

Издание будет интересно научным и инженерно-техническим работникам институтов и предприятий химической промышленности, а также студентам химико-технологических факультетов и вузов.

По вопросам приобретения обращаться:

ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru

«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д. 12 Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru