

УДК 547.426.1 : 544.47 :  
:544.344 544.473-039.63

## ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ КАК СПОСОБ ЕГО УТИЛИЗАЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОДИЗЕЛЯ

© 2010 г. Ю.А. Королев,  
А.А. Грейш, Л.М. Козлова,  
Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

### Введение

Важное направление получения моторного топлива из растительного сырья — использование «биодизеля», представляющего смесь метиловых эфиров жирных кислот. Производство данного вида топлива включает в качестве основной стадии переэтерификацию растительных масел или животных жиров с использованием метанола, причем в качестве основного побочного продукта образуется глицерин. Возникает необходимость утилизации накапливающегося в значительных количествах глицеринового остатка [1].

Одним из способов переработки глицерина может быть его каталитическое дегидроксилирование в водороде с образованием ценных продуктов — пропандиолов и этиленгликоля [2]. По данным [3] на катализаторе, полученном на основе оксидов Co, Cu, Mn, Mo с добавками неорганических кислот, выход 1,2-пропандиола из глицерина может достигать 95,8 %. Однако в этом случае процесс дегидроксилирования глицерина проходит в относительно жестких условиях: при 250 °C и  $p_{H_2} \leq 25$  МПа. В ряде работ [4—10] рассматривается дегидроксилирование глицерина в присутствии медьсодержащих катализаторов. Так, на катализаторе Cu—ZnO удается получить селективность в отношении превращения глицерина в 1,2-пропандиол на уровне 83 %. Но даже в относительно жестких условиях (220 °C, 4,2 МПа)

конверсия составляет около 22 % [4]. Селективность по целевому продукту близкую к 100 % позволяет получить катализатор Cu—SiO<sub>2</sub>. При этом конверсия глицерина составляет не более 30 % при 180 °C и 9 МПа за 12 ч реакции [5].

Авторами [6] была предпринята попытка дегидроксилировать глицерин на Cu Ренея, но выход 1,2-пропандиола не превышал 34 %. Невысокую активность показали также медные катализаторы, нанесенные на цеолиты [7].

Превращение глицерина в диолы изучалось также на катализаторах на основе благородных металлов [11—15]. Большая часть из исследованных катализаторов оказалась неэффективной в указанном процессе. Наилучшие результаты в этой группе катализаторов были получены на нанесенных Ru-катализаторах, выход 1,2-пропандиола составил 15 % [14].

Большая часть исследований, представленных в литературе, проводилась в статических условиях, в частности, с использованием автоклавной методики. Лишь сравнительно небольшая часть исследований была проведена в проточных установках. Так, при реакции в проточном режиме на катализаторе на основе оксидов Co, Cu, Mn, выход 1,2-пропандиола составил 92 %, однако лишь при  $p_{H_2} = 29,5$  МПа и 220 °C [3]. При использовании коммерческого медьхромового оксидного катализатора удалось получить селективность по 1,2-пропандиолу до 80 % [8].

В работе [8] применялась методика, основанная на использовании двух температурных зон в слое катализатора. В этом случае на катализаторе Cu—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалось повысить выход целевого продукта до 90 %, причем, при  $p_{H_2} = 0,1$  МПа.

В настоящей работе рассматривается возможность гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-

*Королев Ю.А.* — инженер-исследователь, аспирант.  
Тел.: (8 926) 175-09-47. E-mail: osmos7@mail.ru.

*Кустов Л.М.* — зав. лабораторией. Тел.: (499) 137-29-35.  
E-mail: lmk@ioc.ac.ru.

*Грейш А.А.* — вед. науч. сотрудник. Тел.: (499) 137-63-59.  
E-mail: greish@ioc.ac.ru.

*Козлова Л.М.* — науч. сотрудник. Тел.: (499) 133-22-37.

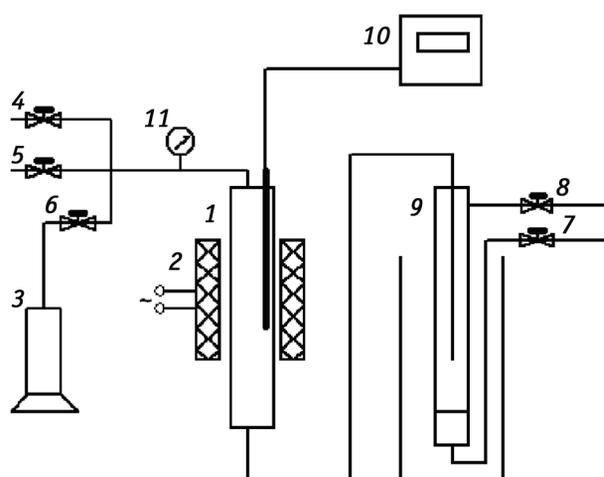
пропиленгликоль в проточной системе Ni-содержащих катализаторах: Ni Ренея и Ni—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Экспериментальная часть

Опыты проводили в проточной установке, схема которой представлена на рис. 1. Каталитический реактор 1 представлял трубку из нержавеющей стали с  $d_{\text{внутр.}} = 7$  мм. Катализатор загружали в центральную часть реактора. Свободное пространство реактора заполняли молотым кварцем с размерами частиц 0,25—0,5 мм. 50 %-ный водный раствор глицерина подавали в реактор шприцевым насосом 3 со скоростью 2,8 см<sup>3</sup>/ч. Смесь продуктов, выходящая из реактора, поступала в сепаратор 9, охлаждаемый льдом, в котором жидкие продукты отделялись от газообразных. Необходимая скорость и давление водорода в установке создавались с помощью вентиля 8.

Пробы для анализа отбирали каждые 20 мин. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на приборе ЛХМ-80 с капиллярной колонкой ПЭГ-20М. Каждую пробу анализировали при 50 и 200 °С с целью идентификации легких и тяжелых продуктов.

Дополнительно газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием набивной колонки, заполненной полисорбом, при 30 °С. Газообразные продукты идентифицировали хроматомасс-спектрометрией, с использованием хроматографа «Thermo Scientific Focus GC» с капиллярной колонкой «TR-5MS» (25 м) и масс-спектрометра «DSQ II».



**Рис. 1.** Проточная каталитическая установка: 2 – электрическая печь, 4–7 – вентили запорные, 10 – регулятор температуры, 11 – манометр, (1, 3, 8, 9 – см. текст)

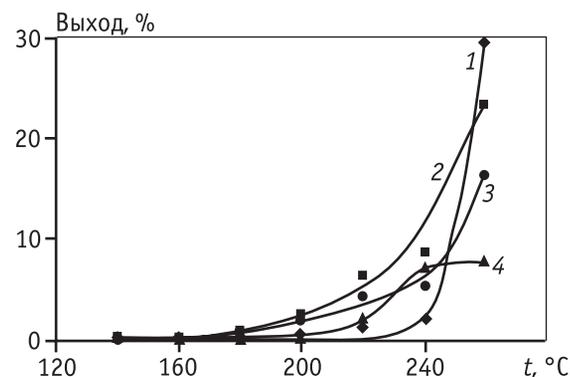
Использовали катализаторы:

1. Коммерческий НХ (63 % NiO—25 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) производства Чирчикского ПО «Электрохимпром». Размер частиц катализатора 0,08—0,2 мм. Катализатор предварительно восстанавливали 1 ч в токе водорода при 350 °С непосредственно в реакторе. Загрузка катализатора в опыте составляла 2,8 г ( $V = 2,5$  см<sup>3</sup>).

2. Катализатор Ni Ренея. Готовили его непосредственно перед экспериментом. Сплав Ni—Al с размером частиц 0,08—0,2 мм выщелачивали 40 %-ным раствором NaOH при  $t \approx 40$  °С. Полученный образец промывали до pH 7—7,5 и небольшое его количество ( $m = 1,7$  г) смешивали под слоем воды с 0,7 г молотого (0,25—0,5-мм) кварца, а затем помещали в реактор.

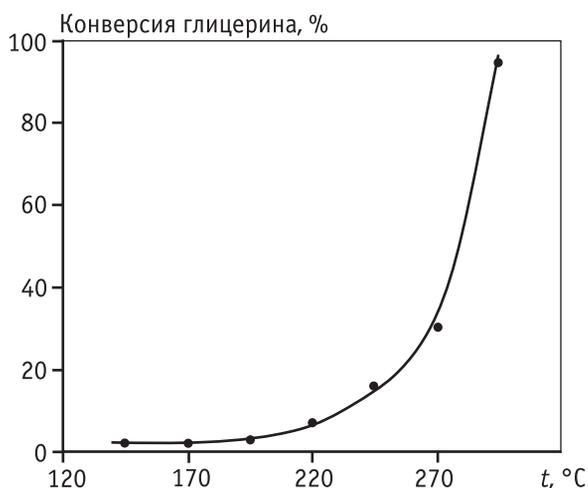
## Результаты и обсуждение

**Катализатор Ni—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Изучено влияние температуры на скорость превращения глицерина и выходы продуктов на катализаторе НХ. Процесс проводили при  $p_{\text{H}_2} = 2$  МПа. В ходе опытов было установлено, что при  $t \leq 120$  °С реакция дегидроксирования не идет. Повышение температуры приводит к возрастанию конверсии глицерина и выхода целевого продукта (рис. 2, 3). Так, при 220 °С конверсия глицерина и выход 1,2-пропандиола увеличиваются, соответственно, до 16 и 6,5 %. При 260 °С выход целевого продукта — 1,2-пропандиола составляет 23 %, а конверсия глицерина достигает 95 %. С повышением температуры возрастают и выходы побочных продуктов, в частности ацетона (гидроксиацетона) и этанола. Так, при 240 °С выход ацетона достигает 7 %.



**Рис. 2.** Зависимость выходов продуктов от температуры реакции на катализаторе НХ.

Условия реакции: 2 МПа, 50 %-ный водный раствор глицерина, скорость подачи глицерина 2,8 см<sup>3</sup>/ч, скорость водорода 3,6 л/ч: 1 – этанол, 2 – 1,2-пропандиол, 3 – этиленгликоль, 4 – ацетол



**Рис. 3.** Зависимость конверсии глицерина от температуры реакции на катализаторе НХ  
Условия реакции – см. подрисуночную подпись к рис. 2

При 260 °С выход этанола составляет 30 %. Увеличение выхода этанола может быть связано как с повышением скорости дегидроксилирования этиленгликоля, так и с увеличением скорости конверсии промежуточного ацетола до этанола и метанола.

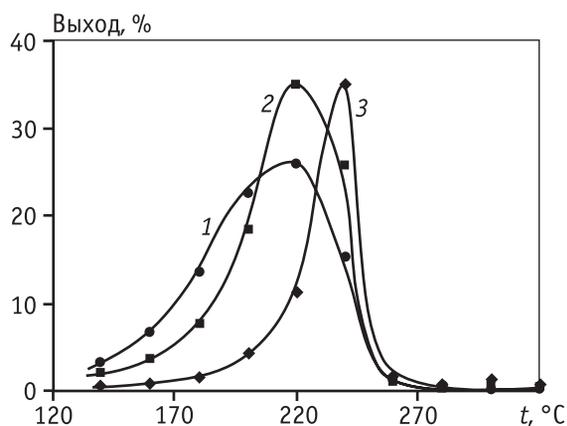
Было рассмотрено также влияние  $p_{H_2}$  на выход продуктов (табл. 1). Опытами при 220 °С было показано, что повышение  $p_{H_2}$  приводит к снижению конверсии глицерина и выхода продуктов реакции. Наиболее значительно изменение  $p_{H_2}$  сказывается на выходе ацетола. Так, если при  $p_{H_2} = 1$  МПа выход ацетола составляет 8,8 %, то при  $p_{H_2} = 3$  МПа он снижается до 0,6 %. Этот результат указывает на необходимость в повышенном давлении водорода для более полного прохождения второй стадии реакции – гидрирования ацетола в 1,2-пропиленгликоль. Однако увеличение давления водорода приводит к снижению конверсии глицерина и выхода целевого про-

дукта. Возможно, это вызвано торможением первой стадии реакции дегидроксилирования.

Наибольшая селективность по 1,2-пропиленгликолю наблюдалась при  $p_{H_2} = 3$  МПа. С повышением давления водорода возрастает выход метана, что указывает на увеличение степени гидрогенолиза углеродной цепи исходной молекулы глицерина.

Изменение скорости подачи водорода от 1,8 до 7,2 л/ч не влияет на выходы продуктов и превращение глицерина.

**Катализатор Ni Ренея.** Ранее этот катализатор был использован для изучения гидродегидроксилирования глицерина в статических условиях [27]. Представляло интерес исследовать поведение данного катализатора в проточном режиме; в частности, в какой степени отсутствие кислотной составляющей в данном катализаторе (в отличие от предыдущего образца) сказывается на выходах продуктов и скорости реакции дегидроксилирования глицерина.



**Рис. 4.** Зависимость выходов продуктов от температуры реакции с использованием катализатора Ni-Ренея  
Условия реакции – см. подрисуночную подпись к рис. 2; 1 – этиленгликоль, 2 – 1,2-пропандиол, 3 – этанол

Таблица 1

**Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от давления водорода на катализаторе НХ**

$p_{H_2}$ , МПа	Выход, %									Конверсия $C_3H_8O_3$ , %
	CH <sub>4</sub>	MeOH	i-PrOH	EtOH	PrOH	AC	1,2-PDO	EG	1,3-PDO	
1	1,42	0,31	0,24	1,36	0,02	8,83	6,07	4,02	0,14	22,04
3	2,36	0,00	0,23	0,69	0,02	0,62	3,97	4,41	0,07	11,81
5	3,52	0,00	0,17	0,52	0,01	0,18	2,68	3,32	0,08	10,09
7	4,04	0,00	0,08	0,24	0,01	0,04	1,30	2,07	0,08	7,30

Примечания. 1. Условия реакции: 220 °С, 50 %-ный водный раствор глицерина, скорости подачи: глицерина 2,8 см<sup>3</sup>/ч, водорода 3,6 л/ч. 2. AC – ацетол, EG – этиленгликоль, 1,2-PDO и 1,3-PDO – 1,2 и 1,3-пропандиолы.

Таблица 2

## Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от давления водорода

$p_{H_2}$ , МПа	Выход, %									Конверсия $C_3H_8O_3$ , %
	CH <sub>4</sub>	MeOH	<i>i</i> -PrOH	EtOH	PrOH	AC	1,2-PDO	EG	1,3-PDO	
0,5	1,10	0,55	0,01	2,88	0,09	16,30	10,13	18,53	1,03	50,42
10	1,54	0,47	0,01	2,72	0,14	4,41	15,26	22,64	1,25	48,12
30	2,73	0,65	0,02	2,33	0,17	0,84	15,65	28,92	1,63	52,34
50	4,73	0,56	0,03	2,52	0,17	0,60	15,02	25,74	1,27	50,13

Примечание. 1. Условия реакции: катализатор Ni-Ренея, 200 °С, 50 %-ный водный раствор глицерина, скорости подачи: глицерина 2,8 см<sup>3</sup>/ч, водорода 3,6 л/ч. 2. AC – ацетол, EG – этиленгликоль, 1,2-PDO и 1,3-PDO – 1,2 и 1,3-пропандиолы.

Изучение влияния температуры на процесс гидродегидроксилирования глицерина при  $p_{H_2} = 2$  МПа показало, что наибольший выход 1,2-пропандиола (35 %) получается при 220 °С, при этом конверсия глицерина составляла 88 % (рис. 4, 5). В этих же условиях достигается наибольшая селективность по 1,2-пропандиолу – 40 %.

При 240 °С происходит полная конверсия глицерина. Однако в этих условиях образуется большое количество этанола (его выход составляет 35 %) и сравнительно большое количество метана [его выход резко увеличивается с ростом температуры до 260 °С (рис. 6)].

Повышение давления  $H_2$ , как и в случае катализатора НХ, приводит к снижению выхода ацетола – от 16 % при 0,5 МПа, до 4,4 % при 1,0 МПа и 0,6 % при 5,0 МПа (табл. 2). Однако, в отличие от катализатора НХ, на Ni Ренея при повышении  $p_{H_2}$  не происходит резкого падения конверсии глицерина, равно как и значительных изменений в выходах продуктов, они лишь незначительно возрастают.

Во всех опытах выход 1,3-пропандиола оставался практически на уровне 0,2–1 %.

Механизм гидродегидроксилирования глицерина на этих катализаторах, можно представить следующим образом:

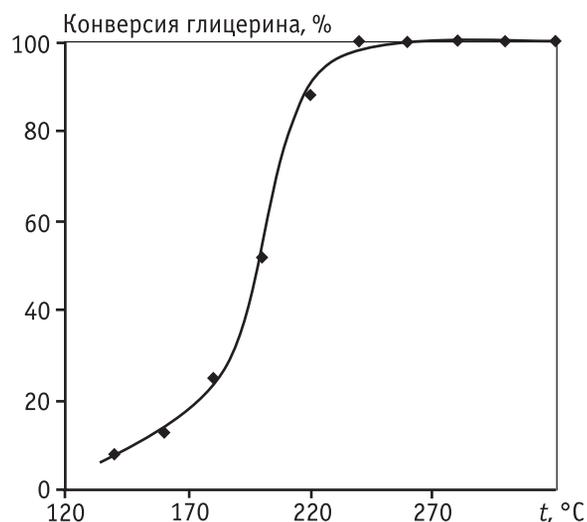
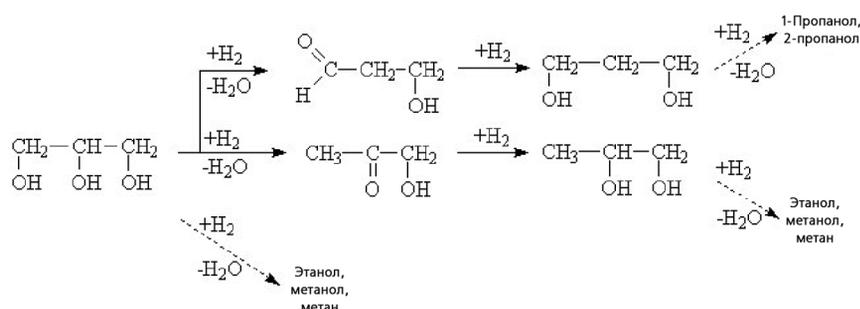
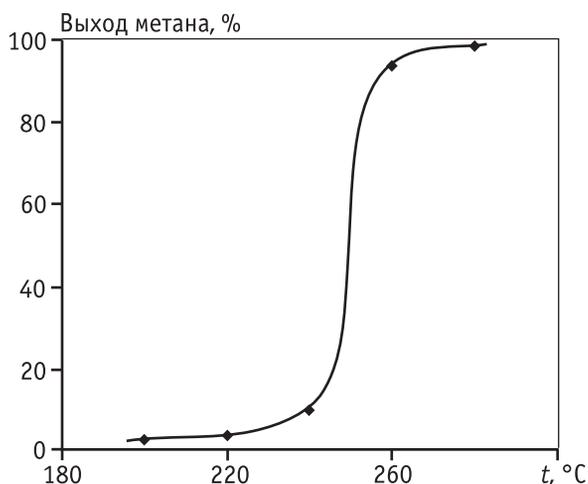


Рис. 5. Зависимость конверсии глицерина от температуры реакции на катализаторе Ni Ренея.

Условия реакции – см. подрисуночную подпись к рис. 2

На первой стадии процесса происходит дегидратация глицерина с образованием ацетола и 3-гидроксипропионового альдегида, которые, присоединяя водород, превращаются, соответственно, в 1,2- и 1,3-пропиленгликоли. Вполне вероятно, что идут побочные реакции, в частности, ретроальдольная конденсация глицеральдегида, образующегося дегидрированием глицерина, с образованием этиленгликоля, а также дегидроксилирование пропиленгликолей до 1- и 2-пропанолов [6]. Далее, по-видимому, следует гидрогенолиз этих спиртов с образованием низкомолекулярных углеводородов – метана и этана. Эти превращения вносят существенный вклад в конверсию глицерина на Ni-катализаторах.



**Рис. 6.** Зависимость выхода метана от температуры реакции с использованием катализатора Ni Ренея. Условия реакции – см. подрисуночную к рис. 2

## Заключение

Проведенные исследования показали, что оба катализатора — и НХ и Ni Ренея — могут использоваться для превращения глицерина в диолы. Однако при этом достигается селективность по целевым продуктам на уровне 40 %. Для получения выхода 1,2-пропандиола на уровне 23 % на НХ требуется повысить температуру до 260 °C и использовать  $p_{H_2} = 2$  МПа. В этом случае образуется значительное количество этиленгликоля, как побочного продукта.

Катализатор Ni Ренея оказывается более активным, чем НХ. Наибольший выход 1,2-пропиленгликоля на нем наблюдается при 220–240 °C и  $p_{H_2} = 2$  МПа. Выходы этиленгликоля и этанола в этих условиях составляют 26 и 15 %, соответственно. Дегидроксилирование глицерина в проточном режиме позволяет повысить выходы

целевых продуктов и снизить уровень смолообразования.

## Литература

1. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007. Vol. 46. P. 4434–4440.
2. Behr A., Eilting J., Irawadi K. et al. // 2008. Vol. 10. P. 13–30.
3. Pat. 5,616,817 (USA). Preparation of 1,2-propanediol. L. Schuster, M. Eggersdorfer (BASF). 1997.
4. Wang S., Liu H. // *Catal. Lett.* 2007. Vol. 117. P. 62–67.
5. Huang Z., Cui F., Kang H. et al. // *Appl. Catal., A: General*. 2009. Vol. 366. P. 288–298.
6. Dasari M.A., Kiatsimkul P., Sutterlin W.R., Suppes G.J. // *Appl. Catal. A: General*, 2005. Vol. 281. P. 225–231.
7. Guo L., Zhou J., Mao J. et al. // *Appl. Catal. A: General*. 2009. Vol. 367. P. 93–98.
8. Sato S., Akiyama M., Inui K., Yokot M. // *Chem. Lett.* 2009. Vol. 38, № 6. P. 560–561.
9. Huang L., Zhu Y.-L., Zheng H.-Y. et al. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2008. Vol. 83. P. 1670–1675.
10. Meher L.C., Gopinath R., Naik S.N., Dalai A.K. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 1840–1846.
11. Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K., Tomishige K. // *J. Catal.* 2006. Vol. 240. P. 213–221.
12. Lahr D.G., Shanks B.H. // *J. Catal.* 2005. Vol. 232. P. 386–394.
13. Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P. et al. // *Green Chem.* 2004. Vol. 6. P. 359–361.
14. Vasiliadou E.S., Heracleous E., Vasalos I.A., Lemonidou A.A. // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2009. Vol. 92. P. 90–99.
15. Maris E.P., Davis R.J. // *J. Catal.* 2007. Vol. 249. P. 328–337.
16. Perosa A., Tundo P. // *Ing. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 8535–8537.