

УДК 547.426.1 544.47 :
: 544.344 544.473-039.63

ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИНА В ВОДОРОДЕ НА Со-КАТАЛИЗАТОРЕ РЕНЕЯ

© 2010 г. Ю.А. Королев¹,
А.А. Грейш¹, Л.М. Козлова¹,
М.В. Копышев²,
Е.Ф. Литвин¹, Л.М. Кустов¹

¹ Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва

² ООО «ННТ», Москва

Введение

Одно из актуальных направлений в производстве возобновляемых видов топлива — получение биодизельного топлива на основе переэтерификации растительных масел и животных жиров с метанолом. В качестве побочного продукта процесса переэтерификации образуется глицерин в количестве 10 % от массы получающегося биодизеля. В связи с этим возникает проблема рационального использования накапливающегося в больших количествах глицерина посредством превращения его в более ценные продукты, в частности, в 1,2- и 1,3-пропандиолы — сырье для получения полиэфирных смол, антифризов и др.

В последние годы активно исследуют превращения глицерина в 1,2- и 1,3-пропандиолы при дегидроксилировании в водороде на металлсодержащих катализаторах. Этот процесс проводили, в частности, на Cu-катализаторе Ренея [1]. По данным авторов на катализаторе образуются 1,2- и 1,3-пропандиолы, правда, с относительно низким выходом и невысокой селективностью. Несколько повысить выход 1,2-пропандиола удастся на Ni-катализаторе Ренея, однако и в этом случае селективность реак-

ции не превышает 50 % [2]. Лучшей дегидроксилирующей селективностью обладает Cu—ZnO-катализатор [3], однако этот катализатор не позволяет добиться высокой скорости превращения глицерина даже в относительно жестких условиях (200 °С, 4,2 МПа).

Для получения пропандиолов из глицерина исследовались катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru). Однако Pt-, Pd-катализаторы оказались недостаточно эффективными в указанной реакции [4, 5]. Наиболее высокие выходы пропандиолов были получены на Ru-системах, нанесенных на углеродные носители с добавкой ионообменных смол [6]. По данным авторов, при 180 °С и давлении водорода 8 МПа конверсия глицерина составила 48,8 %, а селективность по 1,2-пропандиолу — 70,2 %.

Практически 100%-ная конверсия глицерина при селективности по 1,2-пропандиолу 95,8 % была получена на многокомпонентном катализаторе на основе оксидов Co, Cu, Mn и Mo с добавкой неорганических кислот [7]; реакцию проводили в относительно жестких условиях: 250 °С, давлении водорода 25 МПа.

В настоящей работе рассмотрена возможность гидродегидроксилирования глицерина в 1,2- и 1,3-пропандиолы на Со-катализаторе Ренея. Исследовалась возможность гидродегидроксилирования глицерина в относительно мягких условиях ($t < 200$ °С, $p < 5$ МПа).

Было изучено влияние температуры, давления водорода, продолжительности процесса, концентрации глицерина на скорость реакции и выход продуктов.

Королев Ю.А. — инженер-исследователь, аспирант Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: 8-926-175-09-47. E-mail: osmos7@mail.ru.

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

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

Копышев М.В. — зав. лабораторией ООО «ННТ». Тел.: 8-903-127-72-81. E-mail: kopishev_mikhail@mail.ru.

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

Экспериментальная часть

Процесс вели в 450-мл автоклаве фирмы «Рагг»; 32 г глицерина помещали в тefлоновый стакан, который вставляли в автоклав. Перед опытом катализатор, взятый в соотношении с субстратом 1:2, промывали несколько раз дистиллированной водой, и переносили в стакан с глицерином. Туда же добавляли расчетное количество дистиллированной воды. Перед опытом автоклав продували аргоном (несколько раз), а затем водородом. По окончании реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, реакционную массу отфильтровывали на бумажном фильтре. Для более полного извлечения продуктов реакции катализатор несколько раз промывали изопропанолом. Собранный катализат упаривали на роторном испарителе до постоянной массы.

Состав продуктов (1,2- и 1,3-пропандиолов и этиленгликоля) определяли ГЖХ анализом при 160 °С на капиллярной колонке ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм) с нитрилсиликоновой фазой. Перед ГЖХ-анализом полученных спиртов предварительно ацилировали продукты реакции. К 30–50-мг образцу добавляли 150 мг 10 %-ного раствора диэтиленгликоля в As_2O , выступающего в качестве внутреннего стандарта, 0,2 мл уксусного ангидрида и 0,2 мл ацилирующей смеси, полученной смешением 15 мл As_2O и 0,6 мл конц. H_2SO_4 . Смесь нагревали 15 мин при 100 °С, добавляли 3 мл H_2O , а затем нейтрализовали добавлением $NaHCO_3$. Полученные эфиры экстрагировали 2 мл Et_2O . Эфирный слой сушили на цеолите NaA.

В работе использовали: Со Ренея (Raney 2700 cobalt, «Sigma-Aldrich»); глицерин (ч.д.а.), 1,2-пропандиол, 99 %, 1,3-пропандиол, 98 % «Acros».

Результаты и обсуждение

На первом этапе изучали зависимость превращения глицерина и выхода диолов от температуры 4-ч реакции при давлении H_2 , равном 3 МПа; исходный субстрат — 80 %-ный водный раствор глицерина.

Опыты показали (рис. 1), что с повышением температуры при давлении водорода 3 МПа, степень превращения глицерина увеличивается. При 120 °С реакция практически не идет, при повышении температуры до 140 °С конверсия глицерина увеличивается до 14 %, а при 200 °С она достигает 97 %.

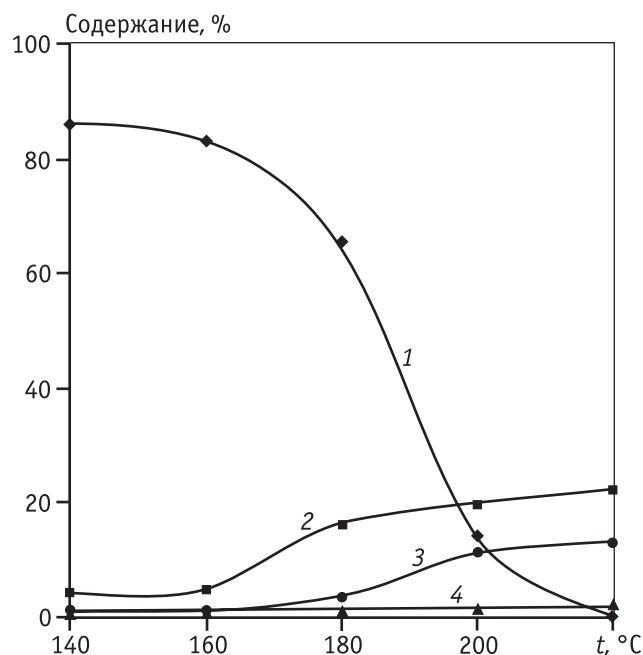


Рис. 1. Зависимость содержания глицерина в катализате и выходов продуктов от температуры 4-ч реакции при 3 МПа в 80 %-ном водном растворе глицерина: 1 — глицерин; 2 — 1,2-пропандиол; 3 — этиленгликоль; 4 — 1,3-пропандиол

Соотношение двухосновных спиртов, образующихся в смеси продуктов, оставалось примерно постоянным: 1,2-пропандиола — 80–85 %, этиленгликоля — 13–15 % и 1,3-пропандиола — 1–3 %.

На втором этапе работы исследовались зависимости степени превращения глицерина и образования диолов от продолжительности процесса (4–20 ч). Реакцию вели при 180 °С, давлении водорода 3 МПа, использовали 80 %-ный водный раствор глицерина. За 4 ч степень превращения глицерина составляет 35 %. В 20-ч опыте конверсия глицерина достигает 100 %. Выход 1,2-пропандиола также растет с увеличением продолжительности реакции, достигая 40 % при 12-ч эксперименте, и в дальнейшем повышается незначительно. Выход этиленгликоля возрастает с увеличением времени реакции, достигая максимума 12 % при 12-ч эксперименте. Выход 1,3-пропандиола во всех экспериментах — в пределах 0,5–1,5 %. Состав диольной фракции примерно постоянный и соотносится с данными, полученными в предыдущей серии опытов: 75–85 % 1,2-пропандиола, 12–19 % этиленгликоля и 1–3 % 1,3-пропандиола. Зависимость ее состава от температуры 4-ч реакции при 3 МПа в 80 %-ном водном растворе глицерина приведена на рис. 2.

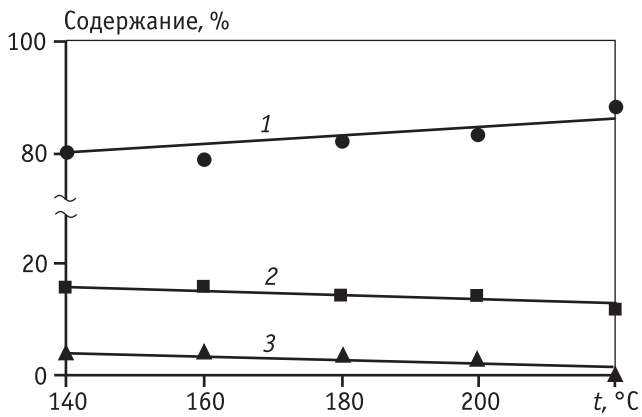


Рис. 2. Зависимость состава диольной фракции от температуры 4-ч реакции при 3 МПа в 80 %-ном водном растворе глицерина:

1 – 1,2-пропандиол; 2 – этиленгликоль; 3 – 1,3-пропандиол

Исследовали также влияние давления водорода на превращение глицерина и выходы двухосновных спиртов при тех же условиях. С ростом начального давления конверсия глицерина увеличивается, однако ее повышение заметно лишь при давлении H_2 выше 6 МПа. При начальном давлении водорода 8 МПа конверсия глицерина достигает 95 %. Выходы всех продуктов с увеличением начального давления водорода возрастают и при 8 МПа достигают максимальных значений. Соотношение двухосновных спиртов в их смеси остается примерно таким же, как и в предыдущих сериях опытов.

В работе изучено влияние концентрации глицерина в исходном водном растворе на скорость 4-ч

реакции при $180\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 3\text{ МПа}$ и эффективность катализатора. При использовании 1 %-ного раствора глицерина его конверсия составила 10 %. С увеличением концентрации глицерина в исходной смеси конверсия заметно возрастает. Так, в опыте с 40 %-ным раствором конверсия глицерина составляет 25 %, а с 80 %-ным — приближается к 35 %. Соотношение спиртов с двумя гидроксильными группами в образующихся продуктах соответствует приведенным значениям.

Дополнительные исследования были проведены для проверки возможности изомеризации 1,3-пропандиола в 1,2-пропандиол. В качестве субстрата использовали 80 %-ные водные растворы 1,2- и 1,3-пропандиолов. Реакцию также проводили 4 ч при $180\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении водорода 3 МПа. Опыты показали, что превращения 1,3-пропандиола в 1,2-пропандиол в этих условиях практически не происходит. В этих условиях из 1,2-пропандиола был получен этиленгликоль с селективностью 80 %.

Поскольку соотношение двойных спиртов в образующихся продуктах во всех опытах находится на одном уровне, можно предположить, что соотношения реакций, сопровождающих дегидроксилирование глицерина, определяется на стадии адсорбции глицерина на гетерогенных катализаторах. Вторичные процессы в условиях реакции практически не влияют на состав диольной фракции.

Можно предположить, что гидродегидроксилирование глицерина идет по механизму, представленному на рис. 3 [6]. На первой стадии, при дегидратации глицерина, образуются такие проме-

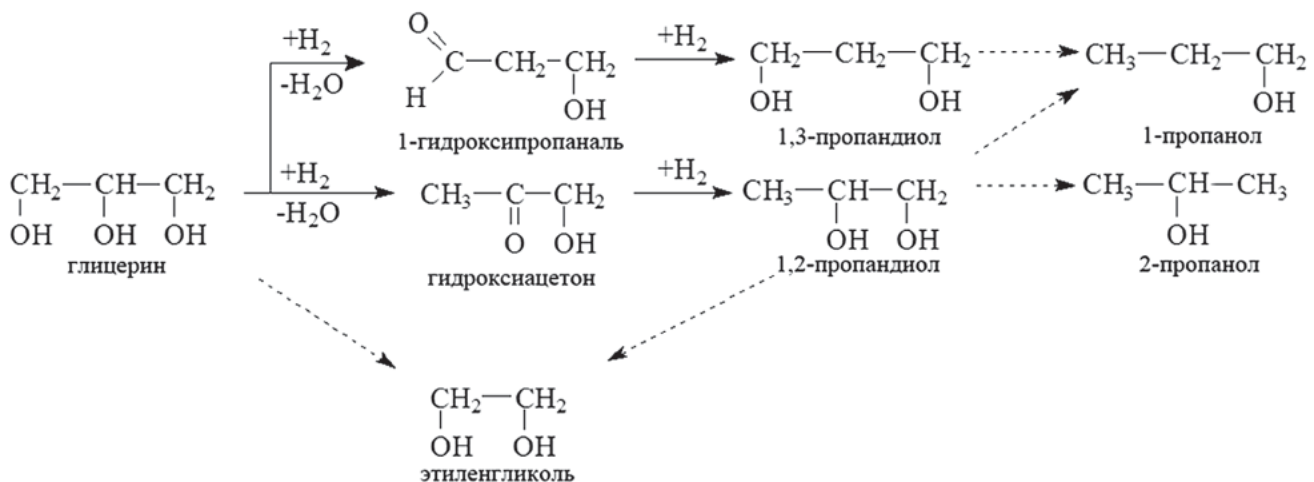


Рис. 3. Механизм гидродегидроксилирования глицерина

жучочные продукты, как гидроксиацетон и 3-гидроксипропаналь, которые, присоединяя водород, превращаются, соответственно, в 1,2- и 1,3-пропандиолы. Возможны побочные реакции, в частности, ретроальдольная конденсация глицеральдегида при дегидрировании глицерина с образованием этиленгликоля, а также дегидроксилирование пропандиолов с образованием 1- и 2-пропанолов (см. рис. 3).

Выводы

1. Исследования показывают, что в присутствии Со-катализатора Ренея реакцию гидродегидроксилирования глицерина можно вести в относительно «мягких» условиях — при 200 °С и давлении водорода 3 МПа. Выход 1,2-пропандиола при этом достигает 44 %, конверсия глицерина — 97 %.

2. Конверсия глицерина и выходы продуктов зависят от содержания глицерина в исходном растворе. При увеличении концентрации глицерина в растворе от 40 до 80 %, его конверсия возрастает с 25 до 35 %.

3. Состав фракции двухосновных спиртов практически не зависит от условий проведения процес-

са и составляет 75—80 % 1,2-пропандиола, 12—19 % этиленгликоля и 1—3 % 1,3-пропандиола.

4. Дегидроксилирование глицерина в водороде на гетерогенных катализаторах может рассматриваться как перспективное направление переработки глицерина, образующегося в качестве побочного продукта в производстве биодизельного топлива из растительных масел и животных жиров.

Литература

1. *Dasari M.A., Kiatsimkul P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.* // Applied Catalysis A: General, 2005. Vol. 281. P. 225—231.
2. *Perosa A., Tundo P.* // Ing. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 8535—8537.
3. *Wang S., Liu H.* // Catalysis Letters, 2007. Vol. 117. P. 62—67.
4. *Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P. et al.* // Green Chem., 2004. Vol. 6. P. 359—361.
5. *Maris E.P., Ketchie W.C., Murayama M., Davis R.J.* // J. of Catalysis, 2007. Vol. 251. P. 281—294.
6. *Miyazawa T., Kusunoki Y., Kunimori K., Tomishige K.* // Journal of Catalysis 2006. Vol. 240. P. 213—221.
7. Pat. 5,616,817 (USA). Preparation of 1,2-propanediol. / L. Schuster, M. Eggersdorfer (BASF), 1997.

Предлагаем вниманию читателей новое издание, вышедшее в свет в 2009 г.:

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПАРАДИГМА ГЛАЗАМИ ИНЖЕНЕРА

В.Д. Кальнер

В книге на основе официальных документов и результатов оценки изменения состояния биосферы вследствие хозяйственной деятельности человека показана необходимость участия каждого в сохранении и реабилитации окружающей природы и среды обитания.

Опираясь на точные знания инженера и исследователя, с которых начинается творческая мысль, автор приходит к изложению современных взглядов на окружающий мир. Анализируя историю возникновения и развития термина «экология» и его трансформацию в философское обобщение, автором сформулированы представления об экологическом мировоззрении и экологической культуре — основах для разработчиков и создателей современной товарной продукции и услуг, прослежены причины интенсивного нарастания экологического кризиса, деградации природы и рассмотрены пути их преодоления.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Будет полезна студентам и преподавателям всех специальностей, инженерам, конструкторам и технологам, представителям власти и бизнеса — всем, кто думает о смысле и качестве жизни своих современников и ближайших потомков.

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