

На правах рукописи

КОРОЛЁВ

Юрий Александрович

**ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ И ДЕГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ
ГЛИЦЕРИНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов Учреждения Российской академии наук Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, в.н.с.
Грейш Александр Авраамович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Корчак Владимир Николаевич

доктор химических наук, профессор
Вишнецкая Марина Викторовна

Ведущая организация: Химический факультет
Московского государственного
Университета им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится ____ _____ 2010 года в 10.00 на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Учреждении Российской академии наук Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН

Автореферат разослан ____ _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.02
кандидат химических наук

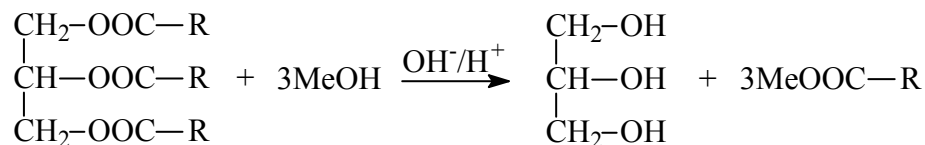


Елисеев О.Л

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Сокращение запасов ископаемых топливных ресурсов, постоянный рост их стоимости, а также загрязнение окружающей среды заставляют мировое сообщество искать решение проблемы обеспечения человечества энергией и источниками химического сырья в ближней и далекой перспективе. Особенно остро встала проблема использования возобновляемых видов топлива. Наиболее привлекательным в ближайшей перспективе представляется так называемое «биодизельное топливо» (биодизель) [1].

Традиционный способ производства биодизеля включает в качестве основной стадии переэтерификацию растительных масел с метанолом на катализаторах основной или кислотной природы [2]. Получающиеся метиловые эфиры жирных кислот и являются по сути биодизелем. Остающийся после реакции глицерин является побочным продуктом, причем, на 1 тонну биодизеля образуется около 100 кг глицерина.



Основной барьер, который сдерживает широкое использование биодизельного топлива – это его высокая стоимость и необходимость выведения из сельскохозяйственного оборота значительных площадей. Экономическая рентабельность производства биодизельного топлива напрямую зависит от рационального использования образующегося в больших количествах глицерина.

Благодаря наличию в глицерине трех функциональных групп из него может быть получен целый ряд ценных химических соединений, находящих применение в различных отраслях химической промышленности [3].

Одним из методов переработки глицерина является паровой риформинг (ПР), который в качестве основных продуктов дает монооксид углерода и водород. Этот процесс, без преувеличения, может рассматриваться как возобновляемый источник синтез-газа или водорода.

ПР глицерина имеет большой экономический потенциал, который может усиливаться за счёт использования получаемого синтез-газа в процессе Фишера-Тропша. В настоящее время ведутся работы по разработке катализаторов на основе металлов VIII группы Периодической системы для проведения ПР глицерина. Однако предлагаемые катализаторы имеют ряд существенных недостатков: невысокая стабильность в условиях процесса, высокая стоимость катализаторов на основе благородных металлов и необходимость проведения процесса при сравнительно высоких температурах ($>700^{\circ}\text{C}$).

Другим направлением использования глицерина в виде химического сырья является процесс дегидроксилирования (ДГ) глицерина в атмосфере водорода. При этом ценными продуктами являются, как правило, пропандиолы, которые в настоящее время производятся в нефтехимических процессах. В данном направлении наибольшее внимание уделяется катализаторам на основе благородных металлов и медь-содержащим катализаторам, в частности, «хромиту меди». Но во многих случаях для достижения приемлемых результатов требуется либо использовать сложные технологические схемы, либо прибегать к применению сравнительно жестких условий проведения процессов.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса парового риформинга глицерина, а также процесса образования двухосновных спиртов из глицерина в присутствии катализаторов, содержащих металлы Ib и VIII групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

В работе проведен поиск наиболее эффективных и селективных катализаторов процессов ДГ и ПР глицерина. Значительное внимание уделяется оптимизации условий этих процессов. При этом предпочтение отдается наиболее мягким условиям, при которых становится возможным эффективное протекание целевых реакций.

На основании полученных данных рассматриваются возможные механизмы превращений глицерина в указанных гетерогенно-каталитических

реакциях, которые базируются на представлениях о бифункциональном действии используемых в работе гетерогенных катализаторов.

Цель работы. В работе преследовались две основные цели:

1. Поиск никель-содержащего катализатора для ПР глицерина, на котором можно получать высокие выходы H_2 при относительно низких температурах процесса. Вместе с тем, решалась задача подбора катализатора и условий процесса ПР глицерина для селективного получения либо синтез-газа с соотношением $H_2/CO \sim 2$, требующегося для производства метанола, либо преимущественно водорода.

2. Целенаправленный подбор катализаторов, которые проявляли бы высокую эффективность в проведении ДГ глицерина в относительно мягких условиях. Кроме того, ставилась цель исследовать особенности протекания процесса в проточных условиях.

Научная новизна и практическая ценность работы.

Проведено широкое исследование каталитических свойств ряда Ni-содержащих катализаторов в ПР глицерина. Изучено влияние состава катализатора на эффективность протекания процесса.

Получены никель-содержащие катализаторы, позволяющие проводить ПР глицерина при относительно низкой температуре $520^\circ C$ с селективностью по водороду более 73% при конверсии глицерина $\sim 50\%$.

Разработан высокоактивный низкопроцентный Au-Ni катализатор и подобраны оптимальные условия ПР глицерина для получения количественного выхода синтез-газа с отношением $H_2/CO \sim 2$. Для данного катализатора обнаружен выраженный синергетический эффект действия Au и Ni, входящих в состав катализатора.

Проведено систематическое исследование ДГ глицерина на катализаторе Co Ренея в периодическом и проточном режимах. Показано, что данный катализатор имеет более высокую активность, чем Ni Ренея и позволяет проводить процесс с большей селективностью по 1,2-пропандиолу.

Установлено, что при проведении ДГ глицерина в проточных условиях процесс протекает более селективно в отношении образования целевых продуктов.

Найдены условия, при которых ДГ глицерина на катализаторе Ni/Al₂O₃(F) позволяет получать пропанол-1 и этанол с высоким выходом ~ 80%. Результаты исследований указывают на возможность применения данного катализатора для превращения глицерина в простые спирты.

Полученные результаты могут служить основой для разработки металлсодержащих катализаторов процессов парового риформинга и дегидроксилирования глицерина и внедрения их в практику утилизации дешевого глицерина, образующегося в виде отходов при производстве биодизеля из возобновляемого сырья.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на III Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" в г. Звенигород, в октябре 2009 г., на IV Всероссийской конференции молодых учёных "Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии" в г. Томск в октябре 2009 г и на Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» в г. Омск в мае 2010г.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 6 публикациях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении дается обоснование актуальности темы диссертации и сформулированы основные задачи научного исследования. В первой главе приведен обзор каталитических систем для парового риформинга глицерина, детально рассмотрены и систематизированы данные по дегидроксилированию глицерина на гетерогенных катализаторах. В главе 2 описаны методики проведения каталитических опытов и анализа продуктов, а также методики получения и исследования катализаторов. В главе 3 приведены полученные экспериментальные данные по паровому риформингу и дегидроксилированию глицерина, обсуждены результаты проведенных исследований. В заключении изложены основные выводы и приведен список цитируемой литературы.

Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 11 таблиц и библиографию из 97 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная часть. Опыты по паровому риформингу глицерина проводили в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в температурном интервале 520-720°C. Навески катализаторов в опытах составляли 1 г, фракция – 0,25-0,5 мм. В качестве сырья подавали 85% водный раствор глицерина. Анализ продуктов проводили методом ГХ и ГЖХ.

Опыты по дегидроксилированию глицерина проводили в автоклаве, при температурах 120-220°C и давлении водорода 1-8 МПа.

ДГ глицерина также исследовалось в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в температурном интервале 120-320°C и давлениях водорода 0,5-7 МПа. Навески катализаторов в опытах составляли 2 г, фракция 0,08-0,25 мм. В качестве сырья использовали 50% водный раствор глицерина или пропандиолов. Реакцию вели в токе водорода. Анализ продуктов проводили методом ГХ и ГЖХ. Для идентификации продуктов использовали метод хроматомасс-спектрометрии.

Для парового риформинга и дегидроксилирования глицерина были использованы, главным образом, катализаторы на основе Ni, полученные методами пропитки и соосаждения. Кроме того, в дегидроксилировании глицерина использовались также катализаторы Ni и Co Ренея. При выполнении работы было исследовано более 20 катализаторов.

Ряд катализаторов был исследован методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния с использованием CO и CD₃CN в качестве молекул-зондов.

1. Паровой риформинг глицерина.

Первичный скрининг катализаторов в реакции парового риформинга глицерина. Литературные данные не позволяют сделать однозначный вывод о

свойствах носителя, которые обеспечивают высокие значения активности и селективности катализатора в ПР глицерина. Поэтому был проведён первичный скрининг ряда никелевых катализаторов на носителях различной (кислотной и основной) природы в двух температурных режимах – 520 и 620°C.

Как видно из табл. 1, природа носителя, входящего в состав катализатора, оказывает существенное влияние на активность катализатора и селективность в ПР глицерина.

Таблица 1. Результаты изучения влияния носителя на активность и селективность Ni-содержащих катализаторов в ПР глицерина ($m_{к-ра}=1$ г, $U_{сыр}=2,2$ г/час, 85% водн. р-р глицерина)

Катализатор	Т, °С	Состав продуктов реакции, % об*						Конв, %	H ₂ /CO
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₃		
10%Ni/α- Al ₂ O ₃	520	2,10	40,83	30,63	26,03	0,03	0,38	81,8	19,4
	620	10,43	58,64	20,84	9,73	0,02	0,34	91,8	5,6
10%Ni/TiO ₂ (Degussa -7708)	520	4,02	55,60	21,76	18,32	0,02	0,27	66,4	13,8
	620	12,74	61,59	16,50	9,08	0,00	0,09	81,8	4,8
10%Ni/TiO ₂ (P-25)	520	1,67	43,65	29,15	25,19	0,02	0,30	70,5	26,2
	620	11,17	51,65	22,92	13,90	0,01	0,35	84,1	4,6
10%Ni/MgO	520	4,53	51,75	26,53	16,74	0,06	0,39	54,5	11,4
	620	11,54	62,08	18,46	7,39	0,01	0,51	79,5	5,4
10%Ni/ZrO ₂ -La ₂ O ₃	520	4,44	54,24	22,93	17,92	0,20	0,27	71,8	12,2
	620	14,24	62,34	15,54	7,63	0,02	0,23	84,8	4,4
23%Ni/ZrO ₂ (SO ₄)	520	25,11	45,92	12,11	7,73	4,91	4,32	25,3	1,8
	620	24,51	48,13	8,40	9,61	4,22	5,23	32,7	2,0

*Не включает воду.

Среди исследованных катализаторов наивысшую активность показал образец Ni/α-Al₂O₃. Уже при сравнительно низкой температуре – 520°C конверсия глицерина на нем составляет 81,8%, а при 620°C она приближается к 92%.

Однако на этом же катализаторе селективность по H_2 при $520^\circ C$ оказывается наименьшей - 40,8%, наряду с высоким содержанием в продуктах CO_2 и CH_4 – 30,6 и 26%, соответственно.

Гораздо меньшую активность показал катализатор 10%Ni/TiO₂ (Degussa-7708). Конверсия глицерина на нём при температуре $520^\circ C$ составила 66,4%, при этом получена достаточно высокая селективность по H_2 – 55,6%.

Также был исследован никель-содержащий катализатор 10%Ni/TiO₂ (P-25), приготовленный на основе оксида титана с большим размером пор, чем в предыдущем образце. На данном катализаторе конверсия глицерина, оказалась немного выше, чем на катализаторе 10%Ni/TiO₂ (Degussa-7708) (70,5 против 66,4% при $520^\circ C$). Однако селективность по H_2 оказалась сравнительно низкой – 43,7%. Поскольку содержание метана в продуктах на данном катализаторе в 1,5 раза выше, чем на предыдущем образце, можно предположить, что размер пор TiO₂ сказывается на протекании побочных процессов.

Был исследован ряд никелевых катализаторов на носителях, обладающих основными свойствами. Так, на катализаторе 10%Ni/MgO при температуре $520^\circ C$ конверсия глицерина составила 54,5% при селективности по H_2 51,7%. В продуктах реакции содержится сравнительно большое количество CO_2 и CH_4 - 26,5 и 16,7%, соответственно. Как видно, существенных отличий по селективности образования продуктов на данном катализаторе от образцов, полученных на основе $\alpha-Al_2O_3$ и TiO₂, не наблюдается. Можно предположить, что в ходе реакции основные центры MgO связывают CO_2 и теряют свою активность. Однако, как известно, при температуре выше $600^\circ C$ карбонат магния полностью разлагается. Именно распадом MgCO₃ можно объяснить резкое повышение активности катализатора при увеличении температуры до $620^\circ C$. При повышении температуры селективность по H_2 также возрастает, достигая одного из лучших результатов – 62%.

Конверсия глицерина на катализаторе 10%Ni/ZrO₂-La₂O₃ при $520^\circ C$ оказалась существенно выше, чем на предыдущем катализаторе (71,8% против 51,7%) при почти одинаковом составе продуктов. Не исключено, что это

связано с более слабым взаимодействием CO_2 с носителем катализатора $10\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ по сравнению с системой на основе MgO .

Были изучены особенности протекания ПР глицерина на никелевом катализаторе, нанесенном на суперкислотный носитель - $23\%\text{Ni}/\text{ZrO}_2(\text{SO}_4)$. Данный образец показал наименьшую активность в ПР глицерина. При температуре 520°C конверсия глицерина составила $25,3\%$, а селективность по H_2 в этих условиях не превышала 46% . Обращает на себя внимание образование большого количества олефинов $\text{C}_2\text{-C}_3$ - около 9% . Вместе с тем в жидком катализате содержится заметное количество смолообразных продуктов. Вероятно, по этой причине катализатор уже через несколько часов работы резко снижает свою активность.

Из полученных данных можно заключить, что природа носителя существенно влияет на активность катализатора и селективность в образовании целевых продуктов. Варьируя подложку, возможно получать не только газовые смеси с высоким содержанием водорода, но и синтез-газ с заданным отношением H_2/CO .

ПР глицерина на никель-содержащих катализаторах, нанесенных на модифицированные оксиды алюминия. Поскольку в ходе первичного скрининга было установлено, что наивысшую активность в ПР глицерина проявил катализатор $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, было продолжено изучение свойств катализаторов данного типа (табл. 2). Данные показывают, что различные модификации Al_2O_3 , которые используются в качестве носителей, позволяют получать катализаторы с широким спектром активности.

Например, катализатор $10\%\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказался существенно менее активным в ПР глицерина, чем $10\%\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (520°C). Конверсия глицерина на этих катализаторах составила $59,1$ и $81,8\%$, соответственно. Однако селективность по H_2 на образце $10\%\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ почти в $1,7$ раза больше, чем на катализаторе $10\%\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и составляет $68,4\%$.

Таблица 2. Каталитическая активность Ni-содержащих катализаторов на алюмооксидных носителях в ПР глицерина ($m_{к-ра}=1$ г, $U_{сыр}=2,2$ г/час, 85% водн. р-р глицерина)

Катализатор	Т, °С	Состав продуктов реакции, % об.*						Конв., %	H ₂ /CO
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₃		
10%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	520	11,78	68,43	15,06	3,44	0,54	0,55	59,1	5,8
	620	8,76	60,41	18,43	10,58	0,18	0,53	81,8	6,9
10% Ni/Al ₂ O ₃ (золь-гель)	520	18,52	61,10	12,23	6,04	0,41	1,80	47,9	3,3
	620	27,00	63,31	4,43	1,30	0,72	3,33	66	2,3
23%Ni/Al ₂ O ₃ (F)	520	3,31	73,23	13,50	10,03	0,0	0,0	46,4	22,5
	620	15,60	64,50	11,93	6,33	0,0	1,63	84,5	4,1
	670	20,13	67,01	7,61	3,21	0,0	2,00	98	3,3
10%Ni/ α -Al ₂ O ₃	520	2,10	40,83	30,63	26,03	0,03	0,38	81,8	19,4
	620	10,43	58,64	20,84	9,73	0,02	0,34	91,8	5,6

*Не включает воду

При этом необходимо отметить, что с увеличением температуры наряду с ожидаемым увеличением конверсии глицерина наблюдается снижение селективности по H₂ и повышение содержания CH₄ и CO₂ в продуктах. Вполне вероятно, что причиной невысокой активности катализатора 10%Ni/ γ -Al₂O₃ является олигомеризация промежуточных продуктов (с последующим коксообразованием), которая инициируется кислотными центрами γ -Al₂O₃. Повышение же температуры, по-видимому, приводит, к увеличению вклада реакции водяного сдвига и метанообразования.

Катализатор 10%Ni/Al₂O₃, полученный золь-гель методом, дает конверсию глицерина около 60% при 620°С, а образующийся газ удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к сырью для синтеза метанола, в частности, отношение H₂/CO~2. Катализатор 10%Ni/Al₂O₃ показывает высокую стабильность (рис. 1). При непрерывной работе в течение 6 часов изменения активности и селективности не наблюдалось.

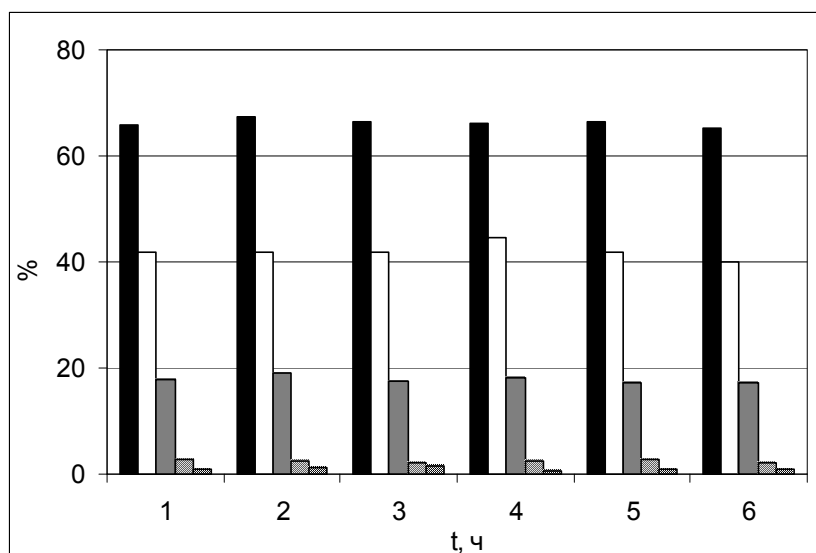


Рис. 1. Результаты исследования стабильности работы катализатора 10% Ni/Al₂O₃ (золь-гель) в ПР глицерина.

■ - конверсия глицерина,
 □ - выход H₂,
 ▒ - выход CO,
 ▨ - выход CO₂,
 ▩ - выход CH₄.

В ПР глицерина, был протестирован никелевый катализатор, на умереннокислотном носителе - Al₂O₃(F). Данный образец показал достаточно высокую активность, которая стабильно увеличивается с ростом температуры. При 670°C конверсия глицерина достигает 98-99%. Селективность по H₂ на этом катализаторе, полученная при 520°C, составляет около 73%. Это наивысшее значение для всех исследованных образцов, оно достигается при конверсии глицерина 46-48%. Сходные результаты были получены на катализаторе 23%Ni/Al₂O₃(B₂O₃).

Катализаторы 23%Ni/Al₂O₃(F) и 23%Ni/Al₂O₃(B₂O₃) можно рассматривать как наиболее перспективные для селективного получения H₂ путём ПР глицерина.

Влияние температуры на выход и распределение продуктов реакции.

Как показано выше, при проведении ПР глицерина на большинстве катализаторов с увеличением температуры наблюдается характерное изменение состава газообразных продуктов. Эти изменения происходят симбатно, в частности, повышение температуры приводит к увеличению концентрации H₂ и CO и, наоборот, к снижению доли CO₂ и метана. Помимо представленных выше данных, более детальные исследования по влиянию температуры на протекание ПР глицерина были проведены на промышленном катализаторе 65%Ni/алюмосиликат, который обычно

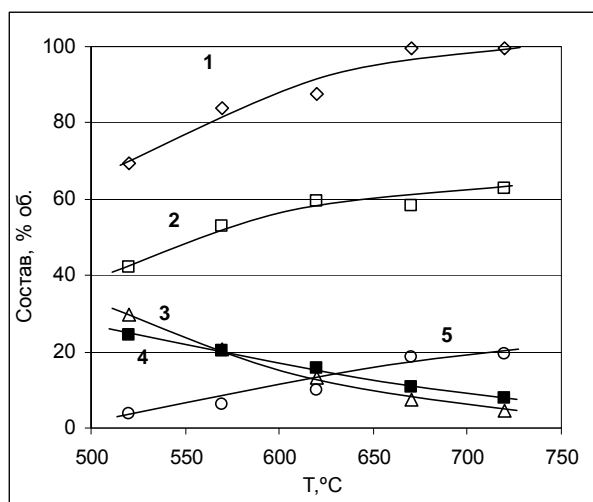


Рис. 2. Влияние температуры на ПР глицерина на катализаторе 65%Ni/алюмосиликат.

1 – конверсия глицерина, 2 – H₂, 3 – CH₄, 4 – CO₂, 5 – CO

($m_{к-ра}=1$ г, $U_{сыр}=2,2$ г/час, 85% водн. р-р глицерина)

используется в процессах гидрирования. Температуру варьировали от 520°C до 720°C.

Как видно из рис. 2, повышение температуры приводит к заметному увеличению конверсии глицерина и селективности по H₂ и CO, с одновременным снижением селективности по CH₄ и CO₂. Полученные данные хорошо согласуются с термодинамическими расчётами и литературными данными.

Паровой риформинг глицерина на биметаллическом Au-Ni-катализаторе. Ранее в работе [4] было показано, что модифицирование катализатора Ni/ γ -Al₂O₃ золотом приводит к росту конверсии ацетилена в реакции селективного гидрирования ацетилена более чем на порядок. В связи с этим, представляло интерес изучить поведение низкопроцентного катализатора 0,27%Au-0,09%Ni/Al₂O₃ в паровом риформинге глицерина (табл. 3). Несмотря на низкое содержание металлов Ni и Au, катализатор проявляет очень высокую активность в ПР глицерина. При 570°C конверсия глицерина достигает 67-68%. В газе наблюдается низкое содержание метана и CO₂ при соотношении H₂/CO, близком к 2. Это делает образующийся синтез-газ вполне пригодным для последующего производства метанола.

Следует отметить, что катализатор, содержащий только золото, практически неактивен в реакции ПР глицерина, а образец 0,4%Ni/Al₂O₃, проявляет умеренную активность. Полученные данные указывают на ярко выраженный синергетический эффект от совместного присутствия в катализаторе металлов Ni и Au. Эффект проявляется не только в увеличении активности, но и в увеличении селективности по H₂. Как видно из рис. 3, при

проведении реакции на катализаторе 0,27%Au-0,09%Ni/Al₂O₃ при температуре 570°C в течение 10 часов не наблюдалось падения активности и селективности по H₂ и CO.

Таблица 3. ПР глицерина на биметаллическом и монометаллических Au-Ni-содержащих катализаторах.

($m_{к-ра}=1$ г, $U_{сыр}=2,2$ г/час, 85% водн. р-р глицерина)

Катализатор	T, °C	Состав продуктов реакции, % об*						Конв., %	H ₂ /CO
		CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₃		
0,27%Au- 0,09%Ni/Al ₂ O ₃	520	33,6	54,2	1,6	1,8	2,4	6,5	57,6	1,6
	570	29,8	56,5	3,2	2,8	1,1	6,5	67,1	1,9
	620	34,1	55,9	2,9	3,1	0,9	3,1	70,3	1,6
0,4% Ni/Al ₂ O ₃	520	39,6	45,0	8,0	4,0	2,5	0,9	16,5	1,2
1,68%Au/Al ₂ O ₃	520	26,0	51,6	14,2	2,8	4,2	1,3	5,4	2,0

*Не включает воду

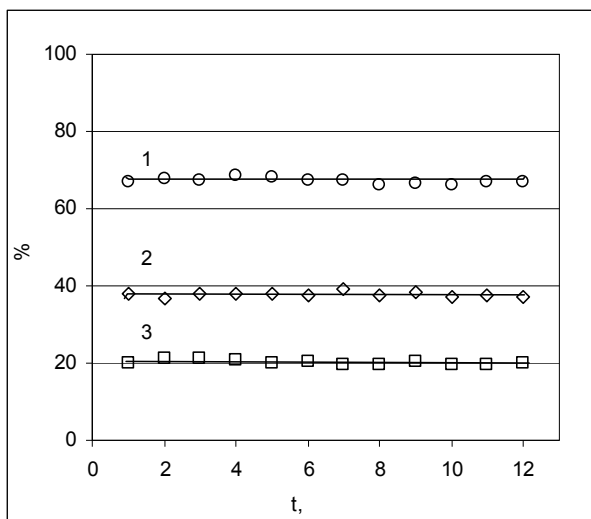


Рис 3. Стабильность катализатора 0,27%Au-0,09%Ni/Al₂O₃ в ПР глицерина. 1 – конверсия глицерина, 2 – выход H₂, 3 – выход CO (T=570°C, $m_{к-ра}=1$ г, $U_{сыр}=2,2$ г/час (1,8 мл/час), 85% водн. р-р глицерина)

Данный катализатор был изучен методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния с использованием CO в качестве молекулы-зонда. В полученном спектре было обнаружено две линии, соответствующие валентным колебаниям молекул CO, адсорбированных на катионах Ni²⁺ и на металлических центрах Au. По-видимому, в ходе реакции происходит восстановление катионов никеля до Ni⁰.

2. Дегидроксилирование глицерина на гетерогенных катализаторах

При проведении первичного тестирования наиболее высокую активность в реакции ДГ глицерина и селективность по 1,2-пропандиолу показали два катализатора – Ni Ренея и Co Ренея.

Для более подробных исследований был выбран Co Ренея как катализатор, который проявляет высокую активность в ДГ глицерина и в то же время показывает хорошую селективность в образовании 1,2-пропандиола.

Влияние условий процесса в периодическом режиме на катализаторе Co Ренея на выход и распределение продуктов. Исследована зависимость скорости превращения глицерина и выхода двухосновных спиртов (1,2-, 1,3-пропандиолов и этиленгликоля) от температуры реакции. Реакцию вели в течение 4 часов, в качестве исходного субстрата использовали 80% водный раствор глицерина.

Из рис. 4 видно, что повышение температуры от 160 до 200°C, при давлении H_2 3 МПа, приводит к скачкообразному увеличению конверсии глицерина. Если при 120°C реакция практически не идёт, то при увеличении температуры до 140°C конверсия глицерина возрастает до 14%, а при 220°C она составляет уже 97%. С увеличением температуры возрастает также выход 1,2-пропандиола, при 220°C он составляет 22%. В качестве побочного продукта в условиях реакции образуется этиленгликоль. Его выход во всем исследованном температурном интервале составляет около 13%.

Была исследована зависимость степени превращения глицерина и выхода двухосновных спиртов от продолжительности опыта (рис. 5).

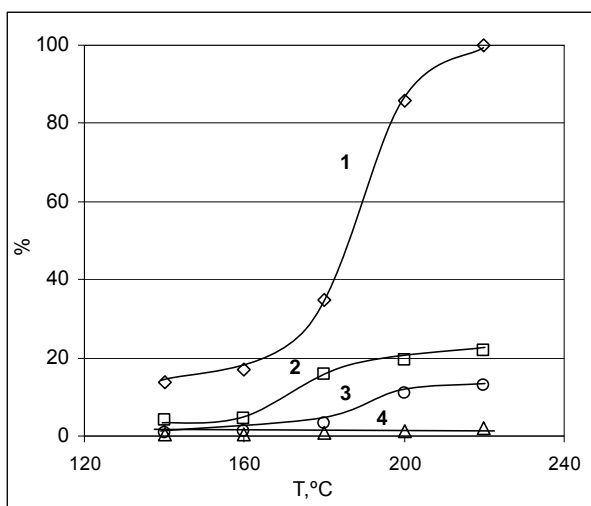


Рис. 4. Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от температуры реакции на Со Ренея:

1 – конверсия глицерина; 2 - 1,2-пропандиол; 3 - этиленгликоль; 4 - 1,3-пропандиол
($T=180^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3 \text{ МПа}$, $t=4 \text{ ч}$, $m_{\text{к-ра}} = 16 \text{ г}$, 40 мл 80% водн. р-ра глицерина)

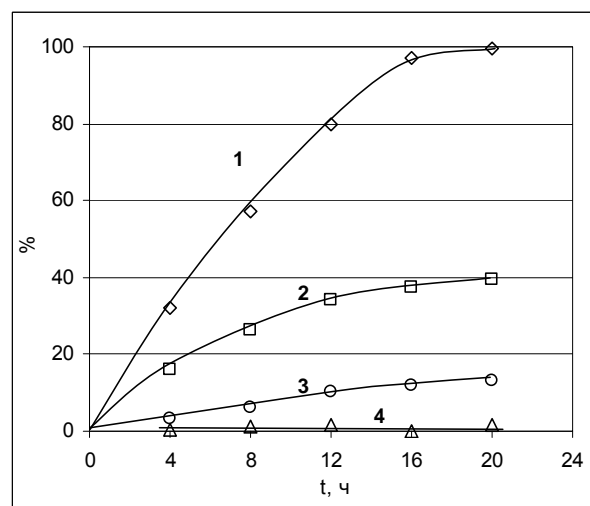


Рис. 5. Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от продолжительности эксперимента на Со Ренея:

1 – конверсия глицерина; 2 - 1,2-пропандиол; 3 - этиленгликоль; 4 - 1,3-пропандиол
($T=180^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3 \text{ МПа}$, $m_{\text{к-ра}} = 16 \text{ г}$, 40 мл 80% водн. р-ра глицерина)

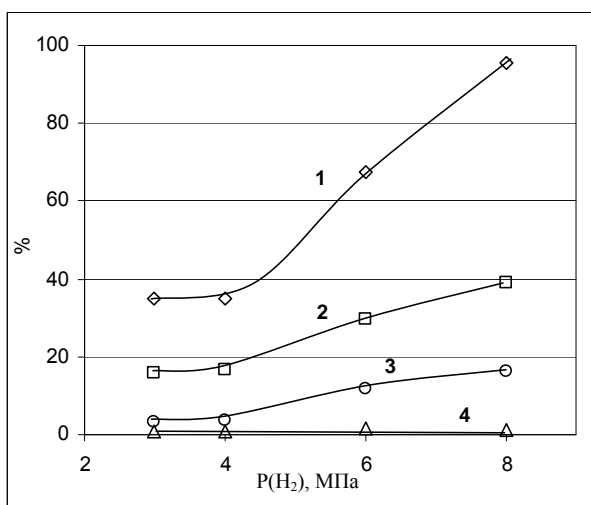


Рис. 6. Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от давления H_2 на Со Ренея: 1 – конверсия глицерина, 2 - 1,2-пропандиол; 3 - этиленгликоль; 4 - 1,3-пропандиол
($T=180^{\circ}\text{C}$, $t=4 \text{ ч}$, $m_{\text{к-ра}} = 16 \text{ г}$, 40 мл 80% водн. р-ра глицерина)

При давлении водорода 8 МПа конверсия глицерина достигает 95%. С увеличением давления водорода возрастает выход целевого 1,2-пропандиола и при 8 МПа он достигает 38%.

Реакцию проводили при температуре 180°C и давлении H_2 3МПа. Выход 1,2-пропандиола растет с увеличением продолжительности реакции и достигает 40% в 20-часовом эксперименте.

Исследовано также влияние давления водорода на ДГ глицерина (рис. 6). Повышение давления водорода от 4 до 8 МПа приводит к увеличению конверсии глицерина.

Поскольку во всех опытах соотношение двухосновных спиртов в образующихся продуктах приблизительно одинаково, есть основания полагать, что соотношение вкладов реакций, которые определяют превращения глицерина на пути к образованию диольных продуктов, задаётся уже на первых стадиях взаимодействия глицерина с гетерогенным катализатором, начиная со стадии активации молекулы глицерина. Очевидно, что протекающие в условиях реакции вторичные процессы превращений исходной органической молекулы практически не влияют на состав диольной фракции. Не исключено, что характер полученных зависимостей во многом определяется особенностями проведения реакции в периодическом режиме, когда реакционная масса находится длительное время в контакте с катализатором. Данный режим способствует установлению равновесных концентраций образующихся продуктов. В то же время не исключается адсорбционное торможение реакции, которое вызывается не только побочными, но и целевыми продуктами реакции.

Полученные данные давали основания предполагать, что замена периодического режима проведения ДГ глицерина на проточный режим может определенным образом сказаться на распределении продуктов реакции.

Влияние условий ДГ глицерина на катализаторе Со Ренея на выход и распределение продуктов в проточном режиме. Было изучено влияние температуры на скорость превращения глицерина и выходы основных продуктов реакции. Процесс проводили при давлении H_2 2 МПа. Опыты показали, что при температуре ниже 120°C реакция практически не идёт. С повышением температуры от 180 до 200°C наблюдается резкое увеличение конверсии глицерина. В то же время, температурные зависимости выходов продуктов описываются кривыми с максимумом (рис. 7, 8). Так, при температуре 180°C конверсия глицерина составляет 18%, а выход 1,2-пропиленгликоля - 9%, при 200°C эти величины возрастают до 83 и 41%,

соответственно. В то же время, с повышением температуры увеличиваются и выходы простых спиртов – этанола и пропанолов. Так, при 220°C выход этанола достигает 38%, и он является основным продуктом реакции. Вполне вероятно, что этанол образуется из промежуточного ацетола и при дегидроксилировании этиленгликоля. На второй путь указывает понижение

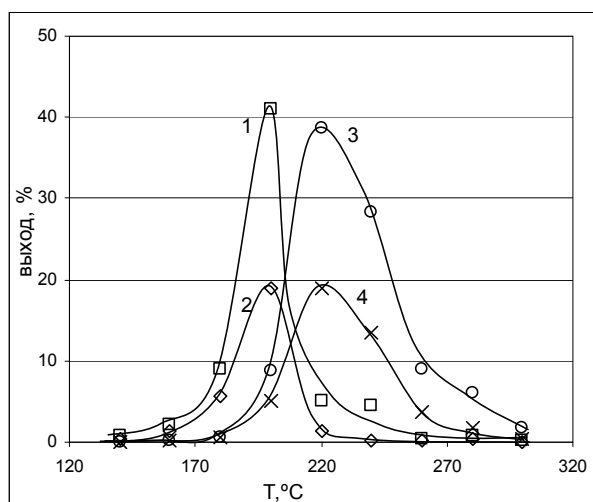


Рис. 7. Зависимость выходов продуктов от температуры на катализаторе Со Реня в проточной установке: 1 – 1,2-пропандиол, 2 – этиленгликоль, 3 – этанол, 4 – 1-пропанол ($P_{H_2} = 2$ МПа, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

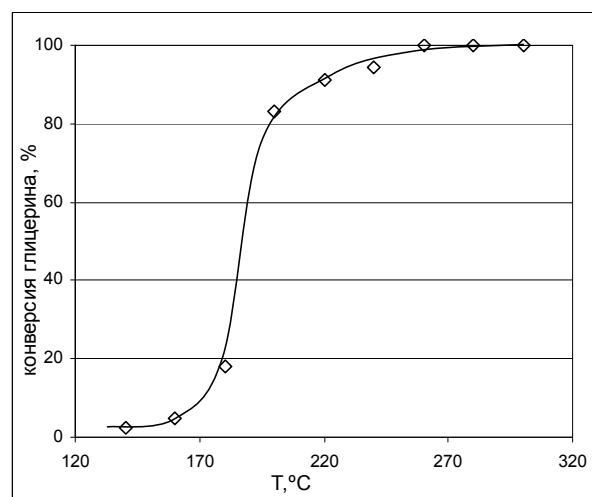


Рис. 8. Зависимость конверсии глицерина от температуры на катализаторе Со Реня в проточной установке. ($P_{H_2} = 2$ МПа, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

выхода этиленгликоля с 19 до 1,5% при увеличении температуры реакции с 200 до 220°C.

Опыты показали, что в зависимости от температуры в качестве основных продуктов могут получаться как двухосновные спирты - 1,2-пропандиол и этиленгликоль – при 200°C, так и одноосновные – этанол, пропанолы – при 220-240°C. С повышением температуры также увеличивается доля метана в продуктах реакции.

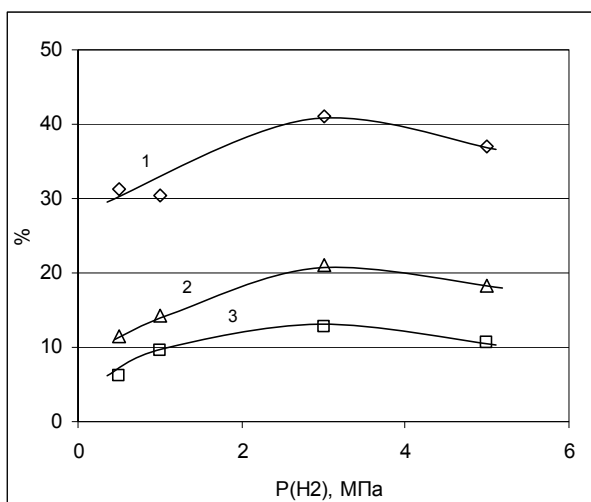


Рис. 9. Зависимость конверсии глицерина и выходов продуктов от давления H_2 на катализаторе Со Ренея в проточной установке:

1 – конверсия глицерина, 2 – выход этиленгликоля, 3 - выход 1,2-пропандиола ($T=200^{\circ}C$, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

Влияние условий в проточном режиме на катализаторе Ni Ренея на выход и распределение продуктов ДГ глицерина.

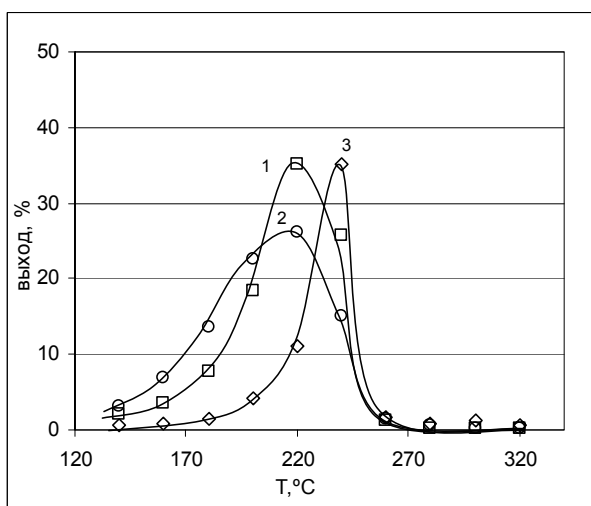


Рис. 10. Зависимости выхода продуктов от температуры на катализаторе Ni Ренея в проточной установке: 1 - 1,2-пропандиол, 2 - этиленгликоль, 3 - этанол

($P_{H_2} = 2$ МПа, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

В этих условиях достигается наибольшая селективность по 1,2-пропандиолу - 40%. При 240°C наблюдается полная конверсия глицерина. Однако при этом

При температуре выше 220°C в продуктах реакции обнаруживается также этан (максимальный выход – 8% при 280°C) и следы пропана. Исследовано также влияние давления H_2 на ДГ глицерина на катализаторе Со Ренея (рис. 9). Установлено существование оптимального давления H_2 в районе 3 МПа, при котором достигается наибольшая конверсия глицерина и выход целевых продуктов.

При первичном тестировании катализатор Ni Ренея в реакции ДГ глицерина проявил высокую активность.

Была изучена зависимость эффективности протекания ДГ глицерина на Ni Ренея от температуры при давлении H_2 2 МПа. Эксперимент показал, что наибольший выход 1,2-пропандиола (35%) получается при 220°C, при этом общая конверсия глицерина составляет 88% (рис. 10).

образуется большое количество этанола, его выход составляет 35%. В то же время, процесс сопровождается образованием сравнительно большого количества метана. Его выход резко увеличивается при повышении температуры до 260°C. Примечательно, что, как и в опытах на катализаторе Со Ренея, ацетон в продуктах реакции не обнаруживается.

Повышение давления H_2 приводит к снижению выхода ацетона - с 16% при 0,5 МПа до 4,4% при 1 МПа и 0,6% при 5 МПа (табл. 4). Однако при увеличении давления H_2 не происходит снижения конверсии глицерина. Также не происходит существенных изменений в выходах продуктов реакции, они лишь незначительно возрастают.

Таблица 4. Выходы основных продуктов реакции ДГ глицерина, проведенной на Ni Ренея в проточной установке при различных давлениях H_2

($T=200^\circ C$, $m_{кат}=2$ г, $U_{сыр}=2,8$ см³/ч, $U_в=60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

Давление H_2 , МПа	Выход, %									Конв. глицерина, %
	CH ₄	MeOH	<i>i</i> -PrOH	EtOH	PrOH	АЦ	1,2-ПД	ЭГ	1,3-ПД	
0,5	1,1	0,6	0,01	2,9	0,1	16,3	10,1	18,5	1,0	50,4
1	1,5	0,5	0,01	2,7	0,1	4,4	15,3	22,6	1,3	48,1
3	2,7	0,7	0,02	2,3	0,2	0,8	15,7	28,9	1,6	52,3
5	4,7	0,6	0,03	2,5	0,2	0,6	15,0	25,7	1,3	50,1

АЦ – ацетол, 1,2-ПД – 1,2-пропандиол, 1,3-ПД – 1,3-пропандиол, ЭГ – этиленгликоль.

По сравнению с Со Ренея, катализатор Ni Ренея проявляет меньшую селективность в образовании 1,2-пропандиола при сопоставимой общей активности этих катализаторов.

Дегидроксилирование глицерина на нанесенных Ni-содержащих катализаторах в проточном режиме. Для ДГ глицерина были использованы также никелевые катализаторы, нанесенные на оксидные носители, обладающие кислотными свойствами, в частности, фторированный Al_2O_3 и сульфатированный TiO_2 . Представляло интерес выяснить, какое влияние на протекание процесса оказывает изменение кислотности катализатора.

Изучение ДГ глицерина на катализаторе Ni/ Al_2O_3 (F) проводили в интервале температур 140-320°C (рис. 11, 12). Результаты опытов свидетельствуют о том, что

данный образец обладает существенно меньшей активностью в дегидроксилировании глицерина, чем чисто металлический катализатор Ni Ренея, в котором отсутствует кислотная составляющая. Анализ продуктов показал также невысокую селективность данного катализатора в образовании 1,2-пропандиола. При температуре выше 300°C основными продуктами реакции являются простые спирты – этанол и пропанол-1, их выход составляет 80%. Максимальный выход 1,2-пропандиола на Ni/Al₂O₃(F) не превышает 13% при 280°C. В этих же условиях с большим выходом (20%) образуется ацетол (играющий роль промежуточного продукта), что указывает на низкую гидрирующую активность катализатора Ni/Al₂O₃(F), которая должна обеспечивать переход ацетола в 1,2-пропандиол.

В продуктах реакции не обнаруживаются ни ацетон, ни изопропанол, хотя в катализате присутствует в значительном количестве пропанол-1. Данный факт можно объяснить дальнейшим превращением 1,2-пропандиола, протекающим на данном катализаторе.

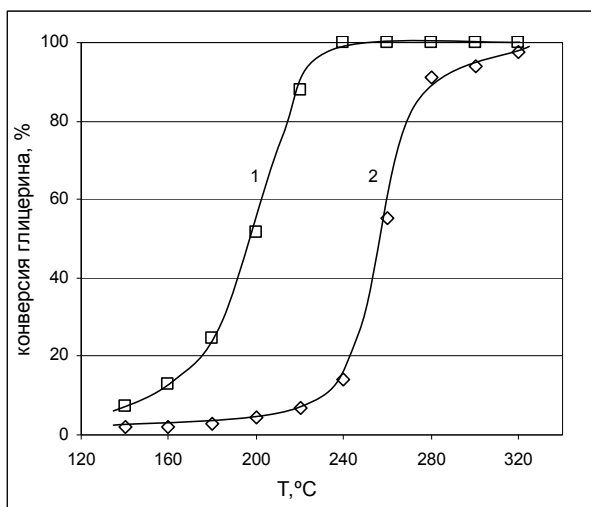


Рис. 11. Зависимость конверсии глицерина от температуры в проточной установке: 1 - катализатор Ni Ренея, 2 – катализатор 10%Ni/Al₂O₃(F) ($P_{H_2} = 2$ МПа, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

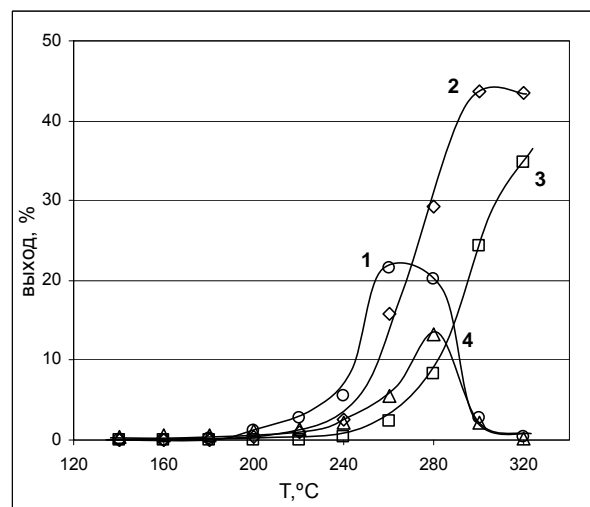


Рис. 12. Зависимость выходов продуктов от температуры на катализаторе Ni/Al₂O₃(F) в проточной установке: 1 - ацетон, 2 - этанол, 3 – 1-пропанол, 4 - 1,2-пропандиол ($P_{H_2} = 2$ МПа, $m_{к-ра} = 2$ г, $U_{сырья} = 2,8$ см³/час, $U_{H_2} = 60$ мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

По всей видимости, за счет каталитического действия носителя, обладающего сильной кислотной функцией на катализаторе происходит дегидратация 1,2-пропандиола с отрывом вторичной спиртовой группы. В присутствии Ni/Al₂O₃(F) образование

метана происходит в существенно меньшей степени, по сравнению с катализатором Ni Ренея. Так, если на скелетном Ni при температурах выше 240°C метан становится основным продуктом реакции, то при использовании катализатора Ni/Al₂O₃(F) даже при температурах 320°C выход метана не превышает 18%.

Полученные данные приводят к выводу, что катализатор Ni/Al₂O₃(F) можно использовать для превращения глицерина в простые спирты, такие как этанол и пропанол-1.

Серия экспериментов по дегидроксилированию глицерина была проведена на катализаторе Ni/TiO₂(SO₄). При температуре 260°C конверсия глицерина составляет 76%, против 55% на образце Ni/Al₂O₃(F). Данный образец проявляет более высокую активность и селективность в образовании 1,2-пропандиола по сравнению с катализатором Ni/Al₂O₃(F) (рис. 13). Максимальный выход 1,2-пропандиола на Ni/TiO₂(SO₄) составляет 34%, при проведении реакции при температуре 280°C (конверсия глицерина - 95%).

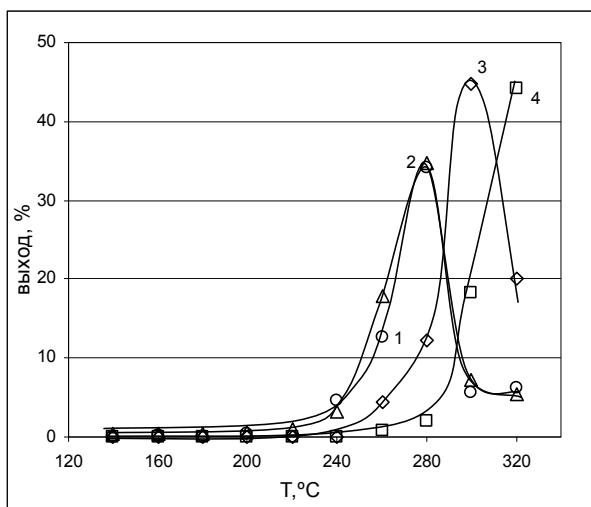
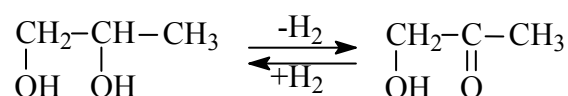


Рис. 13. Зависимость выходов продуктов от температуры на катализаторе Ni/TiO₂(SO₄) в проточной установке: 1 - ацетол, 2 - 1,2-пропандиол, 3 - этанол, 4 - 1-пропанол (P_{H2} = 2 МПа, m_{к-ра} = 2 г, U_{сырья} = 2,8 см³/час, U_{H2} = 60 мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

Если сравнивать эти данные с результатами, полученными на скелетных металлических катализаторах, то в присутствии Ni/TiO₂(SO₄) в значительно меньшем количестве образуется этиленгликоль. Его максимальный выход составляет 6%. Сходный результат был получен и на катализаторе Ni/Al₂O₃(F). Данный факт можно объяснить тем, что на кислотных катализаторах, с невысокой скоростью протекает дегидрирование глицерина, отвечающее за образование

глицеральдегида, который может являться промежуточным продуктом в образовании этиленгликоля. В то же время, в ряде опытов наблюдается хорошая корреляция между выходом ацетола и выходом 1,2-пропандиола.

Так, при температуре 260°C выходы 1,2-пропандиола и ацетола составляют 18 и 13%, а при 280°C они равны 35 и 34%, соответственно. Вполне вероятно, что между указанными продуктами существует динамическое равновесие, которое зависит от скоростей стадий гидрирования-дегидрирования, протекающих на металлических центрах катализатора.



Для проведения дегидроксилирования глицерина в атмосфере H₂ (2 МПа) использовали также промышленный катализатор Ni-Cr₂O₃. По аналогии с предыдущими опытами было изучено влияние температуры на скорость превращения глицерина и выходы продуктов реакции. Данный катализатор уступает скелетным Ni и Co, как по активности, так и по селективности в образовании целевых продуктов.

Выход 1,3-пропандиола во всех опытах остается на уровне ~ 0,2-1% и при варьировании условий процесса изменяется лишь в небольшой степени.

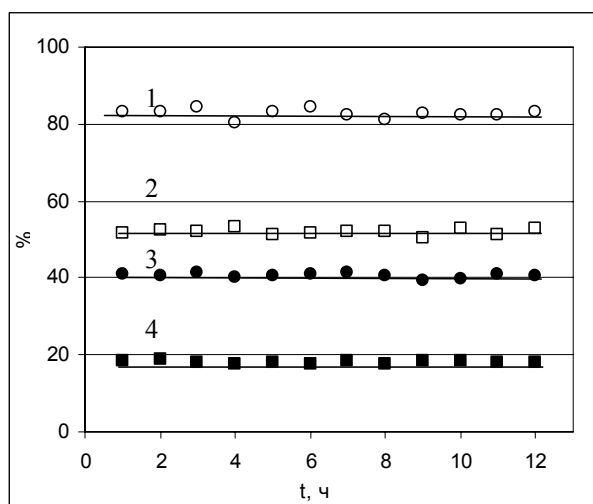
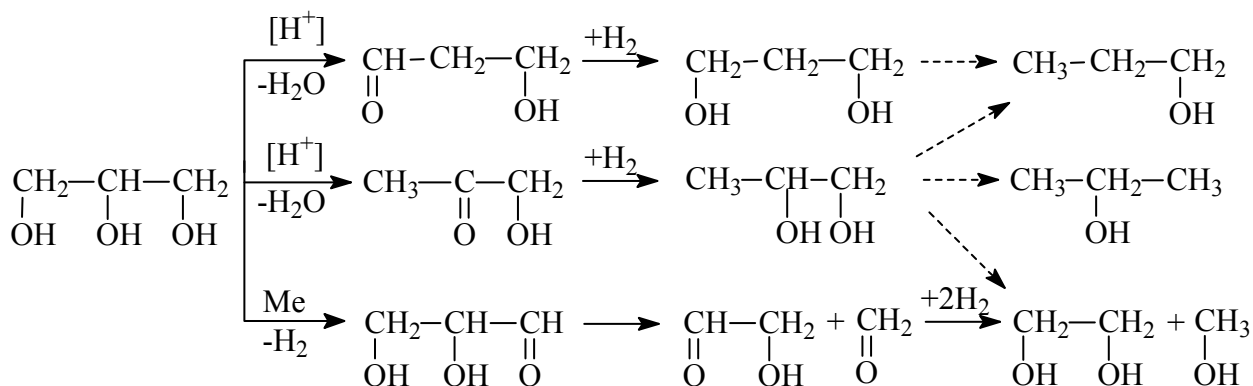


Рис. 14. Стабильность скелетных катализаторов Ni (■□) и Co (○●): 1 – конверсия глицерина на Co Ренея, 2 – конверсия глицерина на катализаторе Ni Ренея. 3 – выход 1,2-пропандиола на катализаторе Co Ренея, 4 – выход 1,2-пропандиола на катализаторе Ni Ренея

(T=220°C, P_{H2} = 2 МПа, m_{к-ра}=2 г, U_{вып}= 2,8 см³/час, U_г = 60 мл/мин, 50% водн. р-р глицерина)

В ходе экспериментов, проведенных при температуре 220°C, все исследованные катализаторы сохраняли исходную активность в течение 12 часов непрерывной работы в проточном режиме (рис. 14). Аналогичная картина наблюдалась и для катализаторов Ni/Al₂O₃(F), Ni/TiO₂(SO₄), Ni-Cr₂O₃.

Полученные данные позволяют предложить следующий механизм дегидроксилирования глицерина на изученных катализаторах:



Согласно приведенной схеме, образование пропандиолов и этиленгликоля происходит различными путями. При образовании пропандиолов первой стадией является дегидратация глицерина на кислотных центрах катализатора с образованием ацетола или 3-гидроксипропаналя, которые в дальнейшем гидрируются с образованием соответствующих диолов. Последние могут превращаться в пропанола и другие продукты, такие как этанол, метанол, метан, этан, пропан. На катализаторе может также протекать дегидрирование глицерина с образованием глицеральа. Ретроальдольная конденсация последнего может дать формальдегид и гликольальдегид, которые восстанавливаются водородом, соответственно, до метанола и этиленгликоля.

При дегидроксилировании 1,2-пропандиола в автоклаве из-за большего времени контакта связь C₂-C₃ может подвергаться гидрогенолизу, приводя в итоге к образованию этиленгликоля.

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований установлены важные закономерности влияния состава Ni-содержащих катализаторов на эффективность протекания парового риформинга глицерина.

2. Разработан высокоактивный низкопроцентный Au-Ni катализатор для превращения глицерина в синтез-газ. Впервые обнаружен синергетический

эффект в биметаллическом Au-Ni катализаторе для парового риформинга глицерина. Найдены оптимальные условия процесса для получения высокого выхода синтез-газа с отношением $H_2/CO \sim 2$.

3. Разработаны Ni-содержащие катализаторы парового риформинга глицерина, позволяющие при относительно низкой температуре $520^\circ C$ получать H_2 с селективностью более 70% при конверсии глицерина $\sim 50\%$.

4. Впервые исследовано дегидроксилирование глицерина на катализаторе Co Ренея. Установлено, что данный катализатор проявляет более высокую активность и селективность в образовании диолов, по сравнению с Ni Ренея, а также обладает высокой стабильностью в условиях процесса.

5. Впервые получен $\sim 80\%$ выход пропанола-1 и этанола в условиях дегидроксилирования глицерина на катализаторе Ni/Al₂O₃(F). Результаты исследований указывают на возможность использования данного катализатора для превращения глицерина в простые спирты.

6. Установлено, что в присутствии катализатора Ni/TiO₂(SO₄) за счёт изменения параметров процесса можно регулировать состав продуктов с преобладанием либо этанола, либо пропанола-1.

Список использованной литературы.

1. F.R. Ma, M.A. Hanna / Biodiesel production: a review // Bioresour. Tech. Vol. 70. #1 (1999), p.1-15.
2. L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik / Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 10 #3(2006), p.248-268.
3. A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus / Production of biomass-derived chemicals and energy: chemocatalytic conversions of glycerol // Top. Catal. Vol. 52 (2009), p.278–287.
4. Л.А. Тюрина, С.А. Николаев, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, В.В. Смирнов, К.Л. Занавескин Селективное гидрирование ацетилен на

наноразмерных катализаторах // Катализ в промышленности, спецвыпуск 2008, С. 86-91

Основное содержание работы представлено в следующих публикациях:

1. А.Л. Тарасов, Ю.А. Королёв, Л.М. Кустов, С.А. Николаев, В.В. Смирнов, «Паровая конверсия глицерина на Ni и Au-Ni катализаторах», *Катализ в промышленности*, 2010, №2, с.22-27

2. Ю.А. Королёв, А.А. Грейш, Л.М. Козлова, М.В. Копышев, Е.Ф. Литвин, Л.М. Кустов, «Дегидроксилирование глицерина в атмосфере H₂ на катализаторе Со Ренея», *Катализ в промышленности*, 2010, №3, с. 75-81.

3. Ю.А. Королев, А.А. Грейш, Л.М. Козлова, Л.М. Кустов, «Восстановительные превращения глицерина в атмосфере водорода на никель-содержащих катализаторах», *Катализ в промышленности*, 2010, №4, с. 56-61.

4. Ю.А. Королёв, А.А. Грейш, Л.М. Козлова, М.В. Копышев, Е.Ф. Литвин, Л.М. Кустов. «Особенности дегидроксилирования глицерина на катализаторе Со Ренея», *Тезисы докладов III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии»*, г. Звенигород, 2009 г., ч.2, с.37-38.

5. А.Л. Тарасов, Ю.А. Королёв, Л.М. Кустов, С.А. Николаев, В.В. Смирнов, «Паровая конверсия глицерина на Ni и Au-Ni катализаторах», *Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых учёных «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии»*, г. Томск, 2009 г., с. 547-548

6. Ю.А. Королёв, А.А. Грейш, А.Л. Тарасов, Л.М. Кустов, «Окислительные и восстановительные превращения глицерина на Ni-содержащих катализаторах», *Тезисы докладов Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»*, г. Омск, 2010г.