

А.М.Милін, В.В.Брей

**СЕЛЕКТИВНА КОНВЕРСІЯ ЕТАНОЛЬНОГО РОЗЧИНУ ГЛІЦЕРИНУ
В ЕТИЛЛАКТАТ НА $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛІЗАТОРІ**

Досліджено перетворення етанольного (20 %) розчину гліцерину в етиллактат на нанесеному $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі в присутності кисню при температурі 210–250 °С. Встановлено, що селективність за етиллактатом 93 % при конверсії гліцерину 80 % спостерігається на каталізаторі з вмістом CeO_2 5 % мас. при мольному співвідношенні кисень : гліцерин = 1:2. Обговорюється трьохстадійна схема конверсії гліцерин \rightarrow гліцераль \rightarrow метилглюксаль \rightarrow етиллактат, згідно з якою CeO_2 забезпечує селективне утворення гліцеринового альдегіду.

Ключові слова: гліцерин, етиллактат, окиснення, нанесений каталізатор, діоксид церію.

ВСТУП. Етиллактат, який одержують з молочної кислоти та етанолу, знаходить широке застосування в якості екологічно прийняттого розчинника замість хлорованих вуглеводнів та етиленгліколю [1]. В останні роки пропонується використовувати дигідроксіацетон, який одержують ферментацією доступного гліцерину, для виробництва молочної кислоти та її естерів [2–5]. Зокрема, було знайдено селективний амфотерний $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ -каталізатор для конверсії етанольного розчину дигідроксіацетону в етиллактат [6]. Проте невирішеним залишається питання прямого синтезу етиллактату з гліцерину та етанолу. У даній роботі нами наведено результати досліджень конверсії етанольного розчину гліцерину в етиллактат на Се-вмісних оксидах у присутності кисню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Як реагент використовували суміш етилового спирту (96 %) та гліцерину (фарм.) з масовим співвідношенням етанол : гліцерин = 4:1. Каталізатори синтезували методом просочування гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (НТЦ Алвіго) та кремнезему (КСКГ) водними розчинами нітрату церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ та нітрату міді $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Для просочування застосовували фракцію 0.5–2.0 мм попередньо висушених при 250 °С гранул носія. Далі зразки сушили при температурі 120 °С та прожарювали при 350 °С 4 год. Ці зразки позначені як $\text{Ce}/\text{Al}-n$, де n — % мас. нанесеного CeO_2 .

Параметри поруватої структури синтезованих каталізаторів визначали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer). Рентгенофа-

зний аналіз одержаних зразків здійснювали на дифрактометрі Dron-4-07 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Каталітичний експеримент проводили в точному реакторі з нержавіючої сталі діаметром 8 мм. Каталізатор (3.6–4.0 cm^3) попередньо активували в потоці аргону (15 $\text{cm}^3/\text{хв}$) при лінійному підвищенні температури від 20 до 250 °С зі швидкістю нагріву 2 °С/хв. Після чого газ-носії змінювали на стиснене повітря та при надлишковому тиску 0.02 МПа подавали реакційну суміш насосом Waters Systems model 590. Навантаження на каталізатор підтримували в межах 3–8 ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкої суміші $\text{LHSV} = 0.7\text{—}2.0 \text{ год}^{-1}$. Потік повітря встановлювали в межах 2–15 $\text{мл}/\text{хв}$, для збереження мольного співвідношення гліцерин : кисень = 1:0.5. Склад вихідних сумішей з ~60 % об. вмістом пари етанолу був поза межами вибухонебезпечності для системи етанол—повітря (4–14 % об. [7]).

Продукти реакції аналізували з допомогою методів газової хроматографії (Chrom-5 з 30 м капілярною колонкою) та ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопії (Bruker Avance 400). Для ідентифікації продуктів використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію гліцерину та селективність за продуктами в % мол. розраховували з ^{13}C ЯМР-спектрів по відповідним відношенням площин сигналів гліцерину при 63 м.ч., етиллактату (67 м.ч.), ацетолу (69 м.ч.), акролеїну (139 м.ч.), напівацетацеталі (96 м.ч.) та інших

Т а б л и ц я 1

Склад та текстурні параметри церійвмісних оксидів

Зразок	Нанесена фаза, % мас.	XRD	$S_{\text{пит'}}$, м ² /г	$V_{\text{пор'}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор'}}$, нм	Зразок	Нанесена фаза, % мас.	XRD	$S_{\text{пит'}}$, м ² /г	$V_{\text{пор'}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор'}}$, нм
Ce/Al-1	1	am*	270	0.74	5.0	Ce/Si-20	20	<i>t</i> -CeO ₂	120	0.41	9.1
Ce/Al-5	5	am	260	0.71	5.0	Cu-Ce/Al	20	<i>t</i> -CeO ₂	150	0.36	7.5
Ce/Al-10	10	<i>t</i> -CeO ₂	240	0.68	4.9			<i>c</i> -CuO			
Ce/Al-20	20	<i>t</i> -CeO ₂	210	0.62	4.7	Al ₂ O ₃	—	γ -Al ₂ O ₃	290	0.56	5.1
Ce/Al-35	35	<i>t</i> -CeO ₂	190	0.44	4.6						

* am — аморфна, *t* — тетрагональна, *c* — кубічна фаза.

продуктів. Попередньо рееструвався калібрувальний ¹³C ЯМР-спектр суміші гліцерин : етиллактат : ацетол : етанол із заданим мольним співвідношенням компонентів 1:1:1:2. При розрахунку селективності за етиллактатом, як відношення площі сигналу при 67 м.ч. до суми площ відповідних сигналів всіх продуктів, не враховувався сигнал напівацетацеталі, що утворюється з етанолу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На основі аналізу літературних даних щодо гідрування гліцерину до пропіленгліколю [8, 9] та перетворення дигідроксіацетону в етиллактат [6] було вибрано наступну робочу схему конверсії гліцерину в етиллактат: гліцерин → гідроксиацетон → метилглюксаль → етиллактат. На її основі здійснювався пошук каталізаторів для реалізації відповідних стадій досліджуваного процесу. Відомо [9], що ацетол селективно утворюється при конверсії етанольного розчину гліцерину 30% на Cu/Al₂O₃-каталізаторі при 200–230 °С у потоці інертного газу. Проте проведені нами експерименти показали, що не вдається одержати значну кількість етиллактату на цьому каталізаторі в потоці аргону при 200–250 °С. Причиною є низька ефективність дегідрування ацетолу до пірвиноградного альдегіду при цих температурах. Тому було вирішено засто-

Т а б л и ц я 2

Продукти конверсії 20 %-го розчину гліцерину в етанолі на церійвмісних оксидах

Каталізатор	T , °С	L	$O_2/C_3H_8O_3$, моль	X^a , %	Селективність ^b , % мол.				HAc ^c , %
					EL	Acг	HA	OP	
Ce/Al-20	210	3	0.5	12	57	—	—	43	77
Ce/Al-20	220	3	0.5	45	71	3	—	26	68
Ce/Al-20	230	3	0.5	81	93	1	—	6	7
Ce/Al-20	240	3	0.5	85	85	5	—	10	13
Ce/Al-20	250	3	0.5	92	77	10	—	13	29
Ce/Al-20	230	8	0.5	61	84	3	—	13	26
Ce/Al-20	230	6	0.5	64	84	4	—	12	24
Ce/Al-20	230	4	0.5	71	88	4	—	8	20
Ce/Al-20	230	3	2.0	85	57	19	—	24	25
Ce/Al-20	230	3	1.0	87	84	9	—	7	21
Ce/Al-20	230	3	0.25	57	94	—	—	6	5
Ce/Al-20	230	3	0.125	52	95	1	—	4	5
Ce/Al-1	230	3	0.5	76	93	3	—	4	8
Ce/Al-5	230	3	0.5	78	95	1	—	4	7
Ce/Al-10	230	3	0.5	75	93	1	—	6	11
Ce/Al-35	230	3	0.5	72	95	1	—	4	8
Ce/Si-20	230	3	0.5	13	—	—	—	100	85
Cu-Ce/Al	230	6	0.5	85	29	—	56	15	15
Cu-Ce/A	230	3	0.5	94	56	—	40	4	6
Ce/Al-20 ^d	230	3	0.5	74	63	—	—	37	24
Ce/Al-20 ^e	230	3	0.5	3	—	—	—	—	100

П р и м і т к и. L — Навантаження, ммоль C₃H₈O₃/г_{кат}/год; ^a X — конверсія гліцерину; ^b EL — етиллактат, HAc — напівацетацеталь, Acг — акролеїн, HA — гідроксиацетон, OP — інші продукти; ^c HAc — вміст напівацетацеталі в продуктах; ^d вихідна суміш — ацетол:етанол=1:4; ^e вихідний реагент — чистий етанол.

сувати кисень для реалізації цієї стадії. В якості газу-носія були протестовані суміші кисню з азотом з вмістом O_2 у 5, 20 та 50 % об. Дійсно, в присутності кисню вміст етиллактату в продуктах підвищився до 10–20 %. Наступним кроком стала заміна Cu/Al_2O_3 -каталізатора. Застосування нанесених Cu/SiO_2 , Cu/TiO_2-ZrO_2 , $Cu/MgO-ZrO_2$, $Cu-Cr/Al_2O_3$, $Cu-Zn/Al_2O_3$, $Cu-Ce/Al_2O_3$ -композицій показало, що введення до складу каталізатора діоксиду церію суттєво підвищує вихід етиллактату. Навпаки, нанесення на Al_2O_3 благородних металів (Pt, Pd, Ag) приводило до переважного окислення етанолу в ацетальдегід. Таким чином, нанесені $CuO-CeO_2/Al_2O_3$ - та CeO_2/Al_2O_3 -композиції були більш детально досліджені в процесі перетворення гліцерину в етиллактат. Склад синтезованих церій-вмісних каталізаторів та їх текстурні параметри наведено в табл. 1.

За даними рентгенограм, на поверхні зразків з вмістом $CeO_2 \geq 10$ % мас. спостерігається утворення його тетрагональної кристалічної фази. При збільшенні вмісту CeO_2 від 1 до 35 % мас. питома поверхня зразків зменшується від 270 до $190 \text{ м}^2/\text{г}$. Всі зразки характеризуються розвинутою поверхнею ($\geq 120 \text{ м}^2/\text{г}$) та наявністю мезопор з середнім діаметром 4.6–9.1 нм.

У табл. 2 наведено дані щодо конверсії гліцерину та складу утворених продуктів на Ce -вмісних оксидах. У залежності від умов експерименту конверсія гліцерину змінювалась від 12 до 95 %. Найбільша селективність за етиллактатом спостерігалась на зразках $Ce/Al-5$ та $Ce/Al-20$. Одержані дані показують, що найбільш важливими параметрами цього процесу є мольне відношення кисню до гліцерину та температура реакції.

За наведеною вище схемою одержання етиллактату, для утворення пірвіноградного альдегіду потрібно 0.5 моль кисню на 1 моль гліцерину. Саме при такому співвідношенні спостерігається селективність за етиллактатом 93 % при 81 %-ній конверсії гліцерину на $Ce/Al-20$ (рис. 1).

При дефіциті кисню ($O_2/C_3H_8O_3 < 0.5$) селективність по етиллактату зростає до 95 %, але при цьому значно знижується до 52 % конверсія гліцерину. Надлишок кисню ($O_2/C_3H_8O_3 > 0.5$) практично не збільшує конверсію гліцерину, але при цьому значно підвищується вміст побічних продуктів (рис. 1, табл. 2). Основними побічними реакціями є окиснення етанолу до ацет-

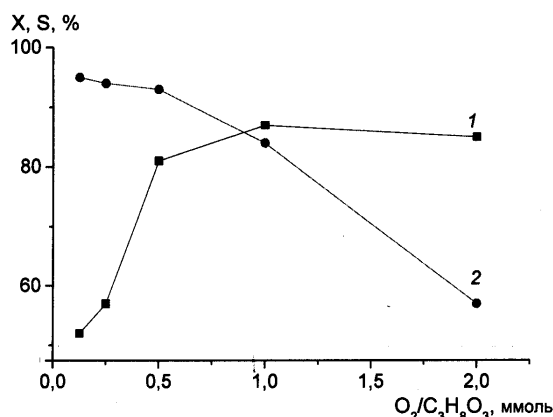


Рис. 1. Вплив мольного співвідношення $O_2/C_3H_8O_3$ на конверсію гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) на $Ce/Al-20$ при $230^\circ C$.

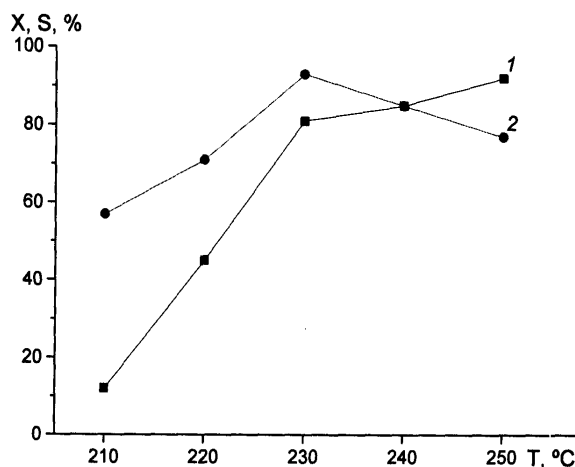


Рис. 2. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) на $Ce/Al-20$ ($O_2/C_3H_8O_3=0.5$) при різних температурах.

альдегіду з подальшим утворенням напівацет-ацеталі $CH_3CH(OH)OC_2H_5$ та дегідратація гліцерину до акролеїну. Таким чином, етиловий ефір молочної кислоти утворюється з максимальним виходом при дотриманні мольного співвідношення гліцерин : кисень = 2:1.

Згідно з одержаними результатами, селективне утворення цільового продукту — етиллактату, спостерігається в доволі вузькому інтервалі температур 220–240 °C (табл. 2, рис. 2). Так, при 210 °C конверсія гліцерину становить лише 12 %, при 230 °C зростає до 81 % з максимальною селективністю за етиллактатом, а при 250 °C селективність зменшується від 93 до 77 % (рис. 2).

Більшість результатів щодо перетворення ета-

нольного розчину гліцерину була одержана при досить невеликому навантаженні на каталізатор у 3 ммоль $C_3H_8O_3/\Gamma_{кат}/год$, що відповідає об'ємній швидкості подачі рідкого реагенту $0.7 год^{-1}$. При цьому об'ємна швидкість пароповітряної суміші, що проходить через каталізатор, становить $380 год^{-1}$, тобто час контакту складає приблизно 10 с. При збільшенні навантаження на каталізатор до 8 ммоль $C_3H_8O_3/\Gamma_{кат}/год$ конверсія гліцерину та селективність етиллактату зменшуються приблизно на 20 % (рис. 3).

Результати перетворення гліцерину в етиллактат на зразках Ce/Al з різним вмістом CeO_2 наведено на рис. 4. Важливим є те, що зменшення кількості нанесеного на Al_2O_3 діоксиду церію від 35 до 1 % мас. незначно впливає на конверсію гліцерину та селективність за етиллактатом. Так, каталізатори з вмістом CeO_2 1–5 % мас. здатні за-

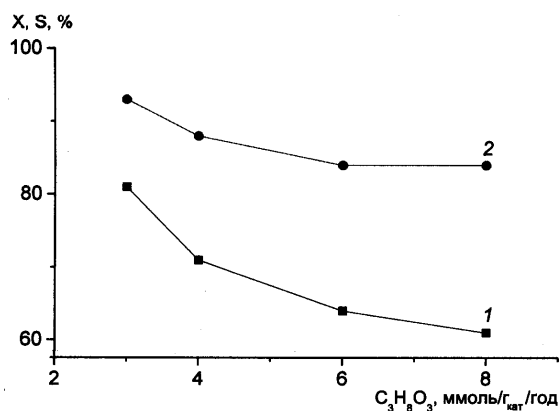


Рис. 3. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) при різних навантаженнях на Ce/Al -20-каталізатор ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

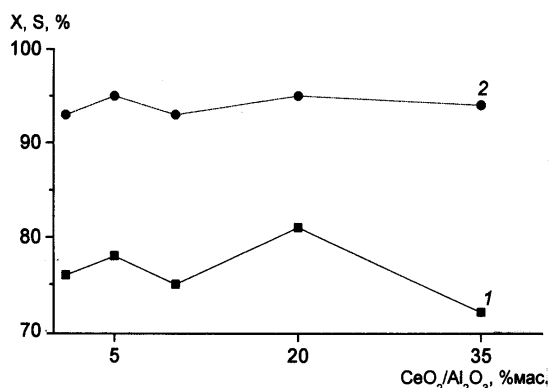


Рис. 4. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) у залежності від кількості нанесеної фази CeO_2 на Al_2O_3 ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

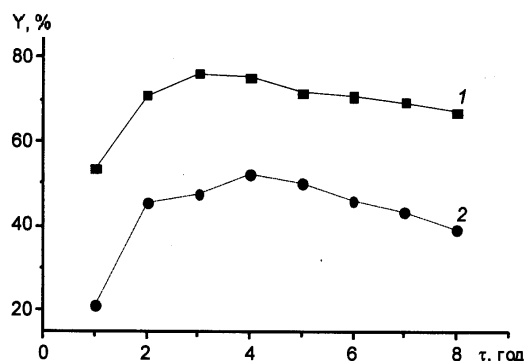


Рис. 5. Вихід етиллактату залежно від часу реакції на Ce/Al -5 (1) та $Cu-Ce/Al$ (2) каталізаторах ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

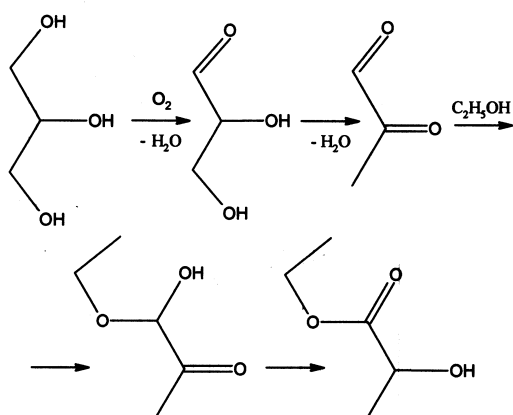
безпечувати $\sim 80\%$ перетворення гліцерину при $93\text{--}95\%$ селективності.

Тестування стабільності роботи Ce/Al -5 у часі показало, що після 2 год роботи каталізатор виходить на стабільний режим, який зберігався протягом 8 год (рис. 5). При цьому вихід етиллактату практично не зменшувався і знаходився на рівні до 80 %. Подібні результати були одержані на $CuO-CeO_2/Al_2O_3$ -каталізаторі. Проте додавання міді (10 % мас. CuO) зменшує вихід лактату до 50 %.

Слід зазначити, що утворення гідроксиацетону — продукту дегідратації гліцерину — спостерігається тільки на $Cu-Ce/Al$ -каталізаторах, які містять мідь (табл. 2). Це є типовим для мідь-вмісних каталізаторів [8, 9]. Однак гідроксиацетон не фіксується в продуктах реакції на Ce/Al -каталізаторах. Також при окисненні етанольного розчину ацетолу на Ce/Al -20 спостерігається тільки 74 %-ва його конверсія при $230^\circ C$. Ці результати не підтверджують наведену схему конверсії гліцерину в етиллактат через проміжне утворення гідроксиацетону на Ce/Al -каталізаторах. Іншим каналом утворення пірвіноградного альдегіду може бути пряме окиснення гліцерину до гліцералю, який легко дегідратується до метилглюксалю. Цей механізм обговорюється в літературі, зокрема авторами роботи [10], при окисненні гліцерину до молочної кислоти.

Селективне окиснення гліцерину до гліцеринового альдегіду забезпечує діоксид церію. Як відомо, застосування діоксиду церію в окислювальному каталізі базується на його здатності генерувати кисень за рахунок відновлення частини іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} [11–15]. Це передбачає двох-

стадійний механізм окиснення Марса–Ван Кревелена [12], за яким гліцерин реагує з окисненим вихідним каталізатором ($C_3H_8O_3 + CeO_2 \rightarrow C_3H_6O_3 + H_2O + 1/2Ce_2O_3$), а потім відбувається реокиснення каталізатора киснем повітря: $Ce_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2CeO_2$. Далі гліцераль у присутності етанолу перетворюється в етиллактат [6]. Таким чином, можна навести наступну схему дослідженого процесу:



ВИСНОВКИ. Встановлено, що нанесений каталізатор CeO_2/Al_2O_3 забезпечує селективну конверсію етанольного розчину гліцерину в етиллактат у паровій фазі у присутності кисню за сумарною реакцією:



Максимальний вихід етиллактату (75 %) спостерігається на CeO_2/Al_2O_3 -каталізаторі з вмістом діоксиду церію 5 % мас. при температурі 230 °C та мольному співвідношенні кисень : гліцерин = 1:2. Діоксид церію селективно каталізує окиснення гліцерину до гліцеринового альдегіду у трьохстадійному процесі: гліцерин → гліцераль → метилглюксаль → етиллактат.

РЕЗЮМЕ. Исследовано превращение этанольного (20 %) раствора глицерина в этиллактат на нанесенном CeO_2/Al_2O_3 -катализаторе в присутствии кислорода при 210–240 °C. Установлено, что селективность по этиллактату 93 % при конверсии глицерина 80 % наблюдается на катализаторе с содержанием CeO_2 5 % мас. при мольном соотношении кислород : глицерин = 1:2. Обсуждается трехстадийная схема кон-

версии глицерин → глицераль → метилглюксаль → этиллактат, согласно с которой CeO_2 обеспечивает селективное образование глицеринового альдегида.

Ключевые слова: глицерин, этиллактат, окисление, нанесенный катализатор, диоксид церия.

SUMMARY. The transformation of 20 % glycerol solution in ethanol into ethyl lactate over supported CeO_2/Al_2O_3 catalyst in the presence of oxygen at 210–240 °C has been studied. It was shown that 93 % selectivity towards ethyl lactate at 80 % glycerol conversion is observed on the catalyst with 5 % wt. CeO_2 content under molar ratio of oxygen : glycerol = 1:2. The three-step conversion scheme glycerol → glyceral → pyruval → ethyl lactate is discussed according to which CeO_2 provides the selective formation of glyceral.

Keywords: glycerol, ethyl lactate, oxidation, supported catalyst, cerium dioxide.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E.* // Green Chem. -2011. -**13**. -P. 2658–2671.
2. *Farnetti E., Kaspar J., Crotti C.* // Ibid. -2009. -**11**. -P. 704–709.
3. *West R.M., Holm M.S., Saravanamurugan S. et al.* // J. Catal. -2010. -**269**, № 1. -P. 122–130.
4. *Wang J., Masui Y., Onaka M.* // Appl. Catal. B. -2011. -**107**, № 1–2. -P. 135–139.
5. *Lin K., Li L., Sels B., Jacobs P.A., Pescarmona P.P.* // Catal. Today. -2011. -**173**, № 1 -P. 89–94.
6. *Mylin A.M., Levytska S.I., Sharanda M.E., Brei V.V.* // Catal. Commun. -2014. -**47**. -P. 36–39.
7. *Богословский Б., Змий П., Зыков Д. и др.* // Общая химическая технология органических веществ. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1955.
8. *Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al.* // Appl. Catal. A. -2008. -**347**, № 2. -P. 186–191.
9. *Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V.* // Chem.&Chem.Techn. -2015. -**9**, № 2. -P. 171–174.
10. *Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al.* // Appl. Catal. B. -2014. -**147**. -P. 92–100.
11. *Trovarelli A.* Catalysis by ceria and related materials. -Universita di Udine, Italy, 2002.
12. *Крылов О.* // Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
13. *Yashima M.* // Catal. Today. -2015. -**253**. -P. 3–19.
14. *Lafaye G., Barbier J., Duprez D.* // Ibid. -2015. -**253**. -P. 89–98.
15. *Chinchillaa L., Olmos C., Villa A. et al.* // Ibid. -2015. -**253**. -P. 178–189.