



УДК 66.094.258.097

Е.А. Арчаков, А.С. Шишкин, В.Л. Ханикян, В.Ф. Швец

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА НА ЦЕОЛИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

We investigated the possibility of catalytic conversion of glycerol into various valuable products. The proposed catalysts - zeolites of various types and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Analysis of the reaction products showed a diverse range of products depending on the applied catalyst.

В статье исследовались возможность каталитического превращения глицерина в различные ценные продукты. Предлагаемые катализаторы – цеолиты различных типов и  $\gamma$ -окись алюминия. Анализ продуктов реакции показал разнообразный спектр продуктов в зависимости от применяемого катализатора.

Для изучения возможных путей переработки био-глицерина, нами были опробованы различные цеолиты. Наиболее интересные результаты с целью получения акролеина были достигнуты на цеолитах марки АОК, на ZSM цеолитах ароматические соединения являлись основными продуктами.

Как известно, глицерин является главным сопродуктом биодизеля (метиловых эфиров жирных кислот) в процессах получения его из растительных масел. Очищенный глицерин используется в изготовлении различных продуктов и напитков, фармацевтических препаратов, косметики и предметов гигиены. Но цена на него относительно высока. В свою очередь, стремительный рост производства биодизеля привел к перенасыщению на рынке сырого глицерина, содержащего примеси (моно- и диглицериды, метанол, соли жирных кислот). В связи с трудностями, связанными с очисткой сырого глицерина (что существенно отражается на экономике процесса), цена на сырой глицерин на порядок ниже, чем на дистиллированный. На этой волне, на наш взгляд, существует необходимость в развитии и внедрении в промышленность производств, способных снизить зависимость основного органического и нефтехимического синтеза от использования невозобновляемых источников сырья и позволяющих в полной мере использовать биовозобновляемые ресурсы!

Поставленная нами задача заключается в переработке сырого глицерина в ценные продукты. С целью изучения возможных интересных вариантов переработки глицерина, нами были опробованы различные каталитические системы на основе цеолитов. Цеолиты, как известно, обладают рядом достоинств, по сравнению с другими катализаторами для гетерогенных процессов. Они обладают высокой прочностью, легко регенерируются и имеют большой срок службы.

Все эксперименты проводились в кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора, представленном на рис.1. Приведенная скорость подачи смеси глицерин/вода составляла  $7,76 \text{ ч}^{-1}$  и осуществлялась перистальтическим насосом.



Нами был проведен ряд тестовых экспериментов, где в качестве катализаторов мы использовали  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также цеолиты следующих марок: ZSM-5 (промотированный  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$ ), АОК и АОК (промотированный  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

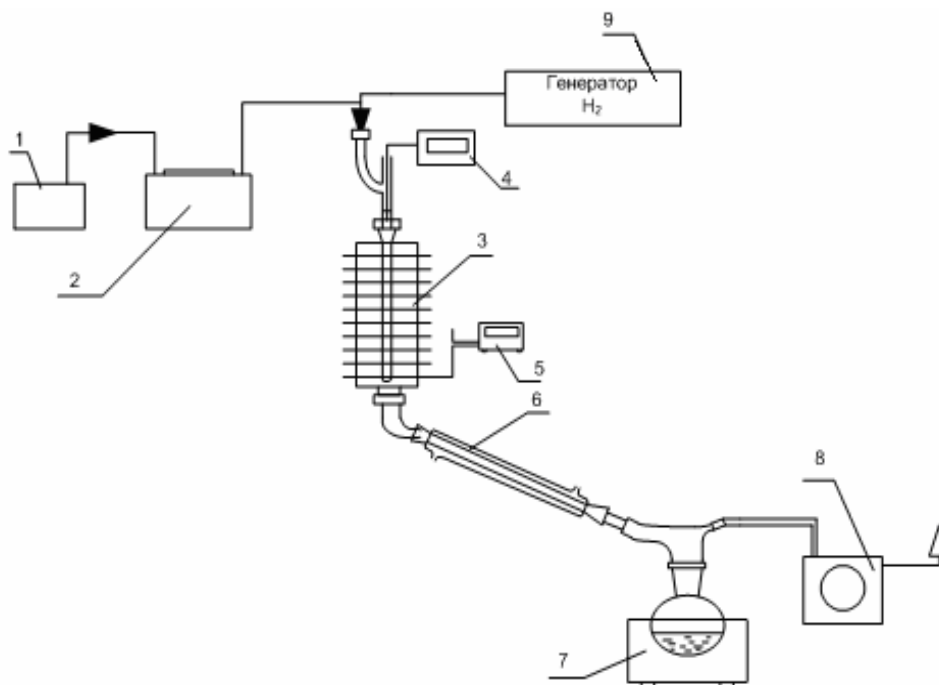


Рис. 1. Схема установки переработки сырого глицерина: 1-емкость с исходной смесью, 2- перистaltический насос, 3-реактор, 4-измеритель-регулятор температуры, 5- ЛАТР, 6- прямой холодильник, 7- сборник, 8-газовые часы, 9- генератор водорода

Процесс при участии каждого катализатора проводили при постоянных условиях: температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении и соотношении глицерин : вода : водород =  $0,3 : 0,7 : 4$ . Анализ продуктов реакции осуществляли с использованием газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. В таблице представлены полученные нами результаты.

Табл. Результаты экспериментов на разных катализаторах

Катализатор	Продукт	Масс.%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	непрореагировавший глицерин	33.9
	ацетальдегид + формальдегид + ацетон	22.8
	гидроксиацетон	16
	бутанон	3
	производные оксиранов и диоксанов	24.3
АОК	непрореагировавший глицерин	51.7
	акролеин	26
	аллиловый спирт + бутанон	2.6
	производные оксиранов и диоксанов	19.7



АОК+V	акролеин	49.9
	непрореагировавший глицерин	21.2
	производные оксиранов и диоксанов	28.9
ZSM-5 + Zn,Cr	диэтиловый эфир	27.5
	2-пропилметилловый эфир	16.3
	ксилолы	12.9
	толуол	11
	непрореагировавший глицерин	2
	оксираны и диоксоланы	3
	производные нафталина, инданов, инденов и более тяжелых ароматических соединений	27.3

Одним из интересных вариантов переработки глицерина является получение пропиленгликоля, нашедшего применение в производстве антифризов, косметической и фармацевтической промышленности и т.д. В этом отношении наиболее интересные результаты нами были получены на гамма-окиси алюминия. Как видно, лишь в случае использования этого катализатора, нам удалось получить небольшое количество ацетола, являющегося промежуточным продуктом при получении пропиленгликоля. Также перспективны катализаторы на основе АОК, на которых был получен акролеин, применяющийся в химической промышленности как исходное вещество для синтеза акрилонитрила, пиридина,  $\beta$ -пиколина, аминокислот (метионина, протеина), этилвиниловых эфиров, полимеров, а также используется в производстве лекарственных препаратов. В соответствии с этим мы будем развивать нашу работу в поисках оптимальных режимов проведения процессов на каталитических системах такого класса.

УДК 547.73+543.214

Ю.С. Глазова<sup>a</sup>, Е.В. Луковская<sup>a</sup>, А. А. Бобылева<sup>a</sup>, О.А. Федорова<sup>a,b</sup>,  
Ю.В. Федоров<sup>b</sup>, А.В. Анисимов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ХРОМОГЕННЫХ БЕНЗО- И ТИЕНО-15-КРАУН-5-ЭФИРОВ С ПЕРХЛОРАТОМ МАГНИЯ

Chromogenic benzo- and thieno-15-crown-5-ethers with benzothiazolium fragment were synthesized. Complex formation of these compounds with magnesium perchlorate was investigated using spectrophotometric titration technique. It was shown that crown ether fragment of dyes under consideration is able to bind magnesium cations in acetonitrile solution. It leads to hyp-