

Конверсія лужного розчину гліцерину в лактат натрію на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі в проточному режимі

М.Є. Шаранда, А.М. Милін, С.І. Левицька, В.В. Брей

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13, тел.: 452-54-17, e-mail: brei@ukr.net*

Досліджено процес трансформації 10%-го лужного розчину гліцерину в лактат натрію на Cu-вмісних оксидах у проточному реакторі при 200–240 °С. Показано, що цей процес найефективніше відбувається на Cu/MgO-ZrO₂ каталізаторі, де мідь нанесено на сильноосновний MgO-ZrO₂ оксид ($H_L \leq +27$). Зазначений каталізатор забезпечує 98%-ву конверсію гліцерину з 90%-ю селективністю за лактатом натрію при 240 °С та 2,4 МПа.

Молочна кислота належить до відновлювальних блок-речовин [1], на її основі можна виробляти полілактат, етиллактат, акрилову кислоту, пропіленгліколь, пропіленоксид [1, 2]. Перш за все розширення застосування полілактату як пакувального матеріалу, який піддається біологічному розпаду, обумовлює пошук нових способів виробництва молочної кислоти. Нині потенційний ринок застосування молочної кислоти оцінюють у 800 тис. т/рік [3].

Традиційно молочну кислоту одержують ферментацією вуглеводів [4]. Однак цей спосіб є низькопродуктивним і тривалим. Так, за запатентованим способом [5] процес ферментації глюкози триває 18–70 год, утворюються розчини лактатів досить низької концентрації (до 120 г/л). Виділення цільового продукту при цьому потребує додаткових технологічних стадій із застосуванням сірчаної кислоти [4, 5]. У США молочну кислоту виробляють з оцтового альдегіду і HCN із проміжним утворенням ціангідрину з подальшим гідролізом [4]. Описано спосіб одержання молочної кислоти з моносахаридів (глюкози й фруктози) шляхом регіоальдольного розщеплення останніх на аніонообмінних смолах (Amberlite IRN78 і Amberlite IRA400) з виходом до 59 %. [6]. Недоліком цього способу є використання низькоконцентрованих 1–2%-х водних розчинів моносахаридів, проблема регенерації каталізаторів і складність виділення молочної кислоти із суміші продуктів (гліцерінова кислота, гліцерин, пропіленгліколь, мурашина кислота).

В останні роки доступний гліцерин розглядають [7–17] як сировину для виробництва молочної кислоти. Дослідження проводять у двох напрямках: одержання молочної кислоти через окиснення [7–9] або дегідратування [10–17] гліцерину. Спосіб каталітичного окиснення водних розчинів гліцерину молекулярним киснем здатний забезпечувати досить високі виходи цільового продукту (на рівні 48–79 %), проте потребує використання специфічних каталізаторів: Pt/Sn-MFI [7], Au-Pt/USY-600, Au-Pt/USY-712 [8], Au-Pt/CeO₂ [9], що містять наночастинки золота або платини.

В роботах [10, 11] досліджено процес гідрогенлізу

лужних розчинів гліцерину в автоклавах без застосування каталізаторів. Високі виходи лактату натрію 80–90 % було досягнуто за температур 280–300 °С. Знизити температуру процесу можна застосуванням металовмісних каталізаторів. Автори роботи [12] протестували низку промислових каталізаторів, в яких активні метали (Ni, Pd, Pt, Rh, Ru) було нанесено на Al₂O₃, вуглець, кремнезем, BaSO₄ та CaCO₃. За їхніми даними найкраще себе зарекомендував каталізатор Pt/CaCO₃, який в досліджуваних умовах (pH = 12, 200 °С, 4,0 МПа H₂, 18 год, 800 грм) забезпечував 45%-ву конверсію гліцерину із 55%-ю селективністю за молочною кислотою. Застосуванням Pt/ZrO₂ каталізатора [13], який був ефективнішим порівняно з дослідженими в цій роботі Pt/TiO₂ та Pt/C, одержано майже 80%-й вихід натрій лактату при 180 °С (автоклав, 1500 грм, NaOH/гліцерин = 1,8 моль, 3,0 МПа He).

Дослідженню доступних і ефективних у конверсії лужних розчинів гліцерину мідь-вмісних каталізаторів також приділяється значна увага [14–17]. Автори роботи [16] досягли 90%-ї конверсії гліцерину (NaOH / гліцерин = 1,1 моль) на Cu/MgO та Cu/гідроксиапатиті при 230 °С. Однак при зниженні температури до 200 °С конверсія різко знижувалась до 33–35 %. У роботі [15] досліджували процес перетворення гліцерину на Cu-вмісних основних оксидах CaO, MgO та SrO. Недоліком цих каталізаторів, як зазначали автори, є неможливість їх повної регенерації, оскільки, наприклад CaO, частково переходить у лактат кальцію. В разі застосування Cu/SiO₂ та Cu/Al₂O₃ також утворювались силікати й алюмінати натрію в лужному розчині гліцерину за високих температур [14].

У більшості досліджених процесів гідрогенлізу гліцерину використовували низькоконцентровані (до 5 %) лужні розчини гліцерину за мольного співвідношення NaOH / гліцерин > 1 [10–17]. Це пов'язано з більшою стійкістю лактат-іонів порівняно з вільною кислотою, і конверсію лужних розчинів гліцерину в лактат натрію прийнято описувати загальним рівнянням C₃H₈O₃ + NaOH = C₃H₅O₃Na + H₂O + H₂ [10]. Також, як правило, конверсію досліджують за стаціонар-

них умов із застосуванням автоклавів з перемішуванням протягом кількох годин [12–16], що малопринятно для практики.

У цій роботі викладено результати щодо перетворення 10%-го лужного розчину гліцерину на натрій лактат у проточному режимі на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторі. Раніше ми довели [18], що цей катализатор забезпечує селективну конверсію сорбіту в пропіленгліколь.

Експериментальна частина

Гліцерин “фарм”, гідроксид натрію марки х.ч. та дистильовану воду використовували для приготування реакційної суміші в мольному співвідношенні C₃H₈O₃: NaOH : H₂O = 1 : 1 : 4,8.

Зразки Cu/MgO-ZrO₂ катализаторів із різним вмістом міді синтезували двома методами: співосадженням із розчинів нітратів відповідних металів і нанесенням оксиду міді на гранули змішаного оксиду MgO-ZrO₂. Ці зразки далі позначено як xCu/Mg-Zr, де x відповідає масовій частці CuO, %. Зразок 25Cu/Mg-Zr з атомним співвідношенням Cu : Mg : Zr = 1,3 : 7,5 : 1, що відповідає масовій частці CuO 25 %, було синтезовано методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂, ZrO(NO₃)₂ та Cu(NO₃)₂ 3N розчином NaOH до повного осаження гідроксидів металів. Одержаний осад витримували 24 год за кімнатної температури, відфільтровували, екструдували, висушували при 120 °С і прожарювали на повітрі протягом 2 год при 600 °С.

Зразки 15Cu/Mg-Zr та 35Cu/Mg-Zr з нанесеною фазою CuO відповідно 15 і 35 мас. % одержували просочуванням змішаного оксиду цирконію та магнію водним розчином нітрату міді з наступним висушуванням при 120 °С і прожарюванням на повітрі при 350 °С протягом 4 год. Для просочування використовували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-ZrO₂, синтезованого методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ і ZrO(NO₃)₂ за методикою, описаною у роботі [18].

За подібною методикою синтезували зразок 35Cu/Mg-Al. Для нанесення CuO з масовою часткою 35 % водним розчином нітрату міді просочували фракцію 0,5–2,0 мм зразка MgO-Al₂O₃, який синтезували методом співосадження розчинів Mg(NO₃)₂ й Al(NO₃)₃ розчином гідроксиду амонію (13,6 М) і термооброб-

кою одержаного осаду при 600 °С впродовж 2 год. Після просочування зразок висушували при 120 °С і прожарювали на повітрі при 350 °С протягом 4 год.

Зразок 54Cu/Al₂O₃ (атомне співвідношення Cu : Al = 3 : 4, що відповідає масовій частці CuO 54 %) було синтезовано методом співосадження за методикою, детально описаною у роботі [19].

Каталітичне перетворення гліцерину проводили в проточному реакторі з нержавіючої сталі діаметром 8 мм. Катализатор (4,0–5,0 см³) попередньо відновлювали в потоці водню (15 см³/хв) за лінійного підвищення температури від 20 до 250 °С зі швидкістю нагріву 2 °С/хв. Після чого створювали надлишковий тиск 3,5 МПа в потоці азоту (10–15 мл/хв) і подавали реакційну суміш насосом Waters Systems model 590 за температури у реакторі 200–240 °С. Навантаження на катализатор підтримували в межах 2,3–7,0 ммоль C₃H₈O₃/г_{кат} за 1 год, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкої суміші LHSV 0,6–1,9 год⁻¹.

Продукти реакції аналізували методом ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Конверсію гліцерину та селективність за продуктами (мольна частка, %) розраховували з ¹³C ЯМР спектрів за відповідним відношенням площ сигналів гліцерину при 63 м.ч., молочної кислоти 21 м.ч., пропіленгліколю 19 м.ч. та інших продуктів. Селективність за лактатом натрію обчислювали як відношення площі сигналу при 21 м.ч. до суми площ сигналів усіх продуктів, включаючи лактат, пропіленгліколь, оцтову кислоту та ін. Попередньо реєстрували калібрувальний ¹³C ЯМР спектр суміші гліцерин : лактат натрію : пропіленгліколь із заданим мольним співвідношенням компонентів 1 : 1 : 1.

Результати дослідження та їх обговорення

Склад і текстурні параметри синтезованих оксидів, визначені з ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome NovaWin-2), наведено в табл. 1. Незважаючи на значний вміст оксиду міді (масова частка 15–35 %), усі синтезовані зразки характеризувались доволі розвиненою поверхнею (≥50 м²/г) та наявністю мезопор із середнім діаметром 8–45 нм.

На дифрактограмах досліджених Cu-вмісних оксидів після фінішної термообробки (350 °С протягом 4 год) фіксували піки при 2θ = 32,5; 35,5; 38,7; 48,7; 53,5; 58,2; 61,5; 66,2; 68,1 71,7 та 75,53 град, характерні для фази CuO (JCPDS). Як приклад, на рис. 1 наведено рентгенограму зразка 35Cu/Mg-Zr, де крім вищезазначених піків є піки при 2θ = 36,8; 42,9; 62,2; 74,7 та 78,6 град фази MgO (периклаз) і широкі піки з максимумами при 30,3 та 50,9 град, що відповідають положенню найінтенсивніших сигналів t-ZrO₂. Після відновлення зразків у потоці водню фаза CuO зникла, натомість у рентгенограмах фіксували піки (2θ = 43,3; 50,4; та 74,1 град) металічної міді (Cu⁰).

Результати перетворення лужних розчинів гліцерину на синтезованих мідь-вмісних катализаторах наведено в табл. 2. Найвищу конверсію гліцерину 97–98 % і селективність за натрій-лактатом 90–95 % спостеріга-

Таблиця 1. Склад і текстурні параметри Cu-вмісних катализаторів

Катализатор	Склад	S _{диль} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
35Cu/Mg-Zr нанесений	Mg:Zr=7,5 : 1, ат., CuO 35 мас. %	50	0,17	13,8
25Cu/Mg-Zr співосаджений	Cu:Mg:Zr=1,3:7,5:1 ат., CuO 25 мас.%	50	0,57	45,4
15Cu/Mg-Zr нанесений	Mg:Zr=7,5:1, ат., CuO 15 мас.%	60	0,36	24,4
35Cu/Mg-Al нанесений	Mg:Al=7,5:1, ат., CuO 35 мас.%	140	0,72	16,5
54Cu/Al ₂ O ₃ співосаджений	Cu:Al=3:4, ат CuO 54 мас.%	160	0,30	7,9

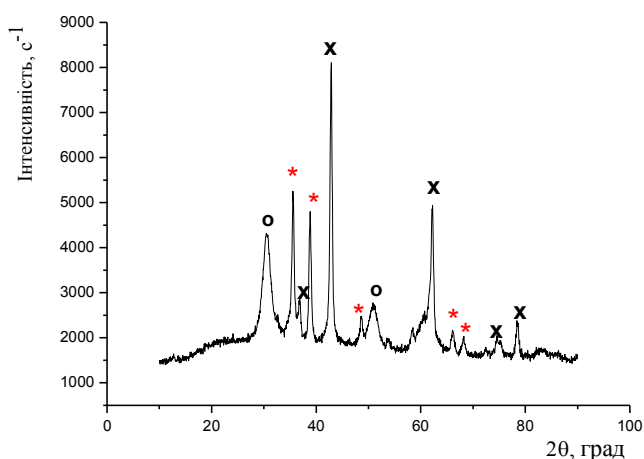


Рис. 1. Дифрактограма невідновленого 35Cu/Mg-Zr (* – CuO, x – MgO, o – ZrO₂)

ли на зразках 35Cu/Mg-Zr та 25Cu/Mg-Zr з високим вмістом міді при 240 °С. Основним побічним продуктом є пропіленгліколь, який утворюється в результаті гідратування проміжного піривиноградного альдегіду [15]. Зменшення вмісту нанесеного CuO до 15 % супроводжувалось зниженням конверсії до 87 % (табл. 2). Це узгоджується із загальною визнаною схемою [14–17], згідно з якою першою стадією досліджуваного процесу є дегідратування гліцерину до гліцералю. Заміна MgO-ZrO₂ на MgO-Al₂O₃ та Al₂O₃ також призводить до

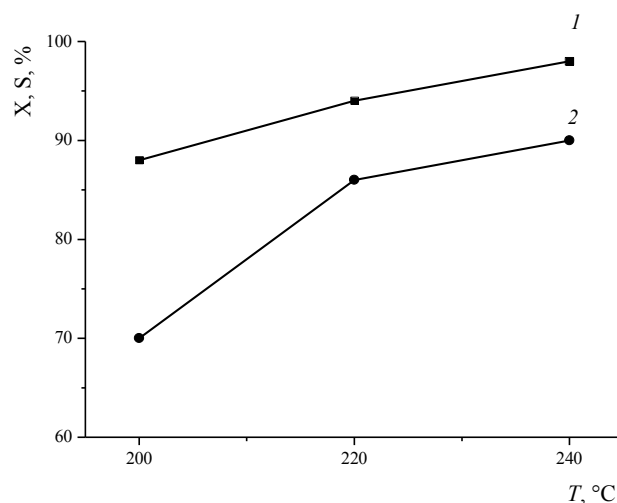


Рис. 2. Конверсія гліцерину (1) та селективність за натрій лактатом (2) на 25Cu/Mg-Zr каталізаторі за різних температур (3 ммоль C₃H₈O₃/Г_{кат} за 1 год)

значного зниження конверсії гліцерину (79–50 %) та селективності за лактатом, причому на 54Cu/Al₂O₃ переважно утворювався пропіленгліколь (табл. 2).

Детальніше досліджено співосаджений 25Cu/Mg-Zr каталізатор з масовою часткою CuO 25 %. Рис. 2 ілюструє конверсію гліцерину і селективність за натрій-лактатом на 25Cu/Mg-Zr каталізаторі за різних температур. Як бачимо, підвищення температури від 200 до 240 °С більше впливає на селективність за натрій-лактатом, яка зростала від 70 до 90 %, ніж на конверсію

Таблиця 2. Продукти конверсії 10%-го лужного розчину гліцерину на Cu-вмісних каталізаторах

Каталізатор	T, °C	Навантаження, ммоль C ₃ H ₈ O ₃ /Г _{кат} за 1 год	Вихідна суміш C ₃ H ₈ O ₃ :NaOH, моль	X, % C ₃ H ₈ O ₃	Селективність, моль %		
					Na-LA	1,2-PDO	OP
35Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	97	95	5	–
25Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	98	90	10	–
15Cu/Mg-Zr	240	3	1 : 1	87	64	36	–
35Cu/Mg-Al	240	3	1 : 1	79	43	57	–
54Cu/Al ₂ O ₃	240	3	1 : 1	50	–	90	10
25Cu/Mg-Zr	200	3	1 : 1	88	70	26	4
25Cu/Mg-Zr	220	3	1 : 1	95	85	15	–
25Cu/Mg-Zr	220	5	1 : 1	83	73	27	–
25Cu/Mg-Zr	220	7	1 : 1	75	74	26	–
15Cu/Mg-Zr	240	5	1 : 1	81	63	36	1
15Cu/Mg-Zr	240	7	1 : 1	75	60	36	4
35Cu/Mg-Zr	240	3	2 : 1	46	36	64	–
35Cu/Mg-Zr	240	3	2 : 1 (Na ₂ CO ₃)	25	30	70	–
35Cu/Mg-Zr	240	5	2 : 1 (Na ₂ CO ₃)	16	54	46	–

Примітка: Na-LA – лактат натрію; 1,2-PDO – 1,2-пропандіол; OP – інші продукти; X – конверсія гліцерину; у вихідній суміші масова частка гліцерину 20 %.

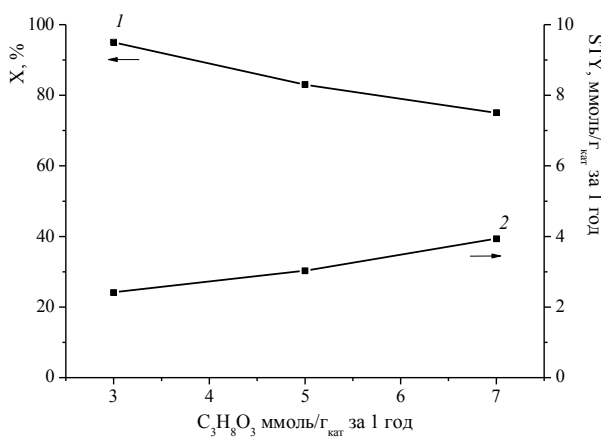


Рис. 3. Конверсія гліцерину (1) та продуктивність за натрій лактатом (2) при різних навантаженнях на катализатор 25Cu/Mg-Zr (220 °C)

гліцерину, яка збільшувалась лише на 10 % (рис. 2).

Слід зазначити, що високу конверсію гліцерину спостерігали за досить невисокого навантаження на катализатор (3 ммоль $C_3H_8O_3/g_{кат}$ за 1 год). Збільшення цього параметра до 7 ммоль $C_3H_8O_3/g_{кат}$ за 1 год призвело до зниження конверсії гліцерину від 95 до 75 % при 220 °C, однак продуктивність за натрій-лактатом зросла від 2,4 до 3,9 ммоль $C_3H_5O_3 \cdot Na/g_{кат}$ за 1 год (рис. 3). У досліджуваному процесі краще досягати високих значень конверсії гліцерину у 90–100 %, щоб не виникло проблем із виділенням цільового продукту. Тому прийнятним навантаженням на 25Cu/Mg-Zr катализатор слід вважати 3–4 ммоль $C_3H_8O_3/g_{кат}$ за 1 год.

Зменшення вмісту луку в реакційній суміші до мольного співвідношення NaOH : гліцерин = 1 : 2 призводить до значного зниження конверсії гліцерину (41 %) на 35Cu/Mg-Zr катализаторі при 240°C з утворенням переважно побічного продукту – пропіленгліколю (табл. 2). У разі використання Na_2CO_3 як замітника NaOH при приготуванні робочої суміші також утворюється переважно пропіленгліколь за низької (25 %) конверсії гліцерину (табл. 2). Це вказує на непридатність застосування водних розчинів гліцерину з карбонатом натрію для одержання натрій лактату.

Дослідженням стабільності роботи 25Cu/Mg-Zr катализатора при 220°C встановлено, що після 2 год роботи катализатор виходить на стабільний режим, який зберігається більше 5 год (рис. 4). При цьому конверсія гліцерину знаходиться в межах 95–90 %, а селективність за натрій лактатом – 85–80 %.

Одержані результати узгоджуються з відомою схемою перетворення гліцерину [10, 19]:

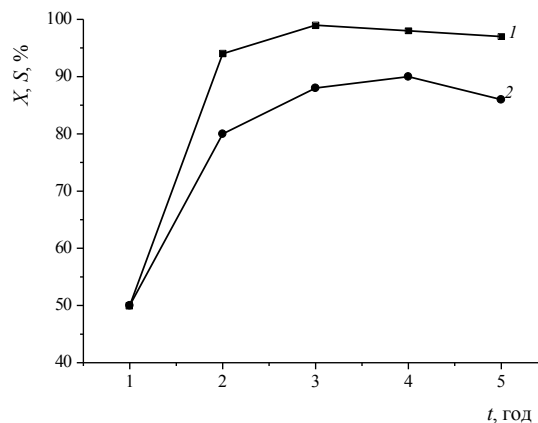
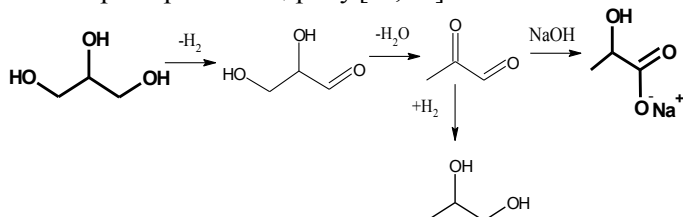


Рис. 4. Конверсія гліцерину (1) та селективність за натрій лактатом (2) залежно від тривалості проведення реакції на 25Cu/Mg-Zr (220 °C, 3 ммоль $C_3H_8O_3/g_{кат}$ за 1 год)

На першій стадії металева мідь на поверхні Cu/MgO-ZrO₂ катализатора забезпечує дегідровання гліцерину до гліцералю, а сильноосновні центри MgO-ZrO₂ оксиду сприяють внутрішньомолекулярному перегрупуванню Канніццаро в реакції пірвіноградного альдегіду з аніонами гідроксилу з утворенням лактат-іонів. За відсутності таких центрів на поверхні Cu/Al₂O₃ переважно утворюється пропіленгліколь.

Отже, показано можливість одержання лактату натрію з 10%-го лужного розчину гліцерину на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторі при 200–240 °C в проточному режимі. Встановлено, що 25Cu-Mg-Zr катализатор при 240 °C та 2,4 МПа забезпечує 98%-ву конверсію гліцерину із селективністю за натрій лактатом 90 %.

1. Bozell J., Petersen G., *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
2. Datta R., Henry M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**, 1119–1129.
3. <http://www.rnrmarketresearch.com/global-and-china-lactic-acid-and-derivative-industry-report-2014-2016-market-report.html>.
4. Martinez F., Balciunas E., Salgado J. et al., *Trends Food Sci. Tech.*, 2013, **30**, 70–83.
5. *Pat. US 4,771,001*, R.B. Bailey, D.K. Joshi, S.L. Michaels, R.A. Wisdom, Pub. Date: Sep. 13, 1988.
6. *Pat. US 7,459,584 B2*, J.E. Jackson, D.J. Miller, S. Marincean, Pub. Date: Dec. 2, 2008.
7. Cho H.J., Chang C.C., Fan W., *Green Chem.*, 2014, **16**, 3428–3433.
8. Purushothaman R.K.P., van Haveren J., Mayoral A. et al., *Top. Catal.*, 2014, **57**, 1445–1453.
9. Purushothaman R.K.P., van Haveren J., van Es D.S. et al., *Appl. Catal. B: Environmental*, 2014, **147**, 92–100.
10. Kishida H., Jin F., Zhou Z. et al., *Chem. Lett.*, 2005, **34** (11), 1560–1561.
11. Ramirez-Lopez C.A., Ochoa-Gomez J.R., Fernandez-Santos M.F. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49** (14),

6270–6278.

12. Dam J., Kapteijn F., Djanashvili K., Hanefeld U., *Catal. Commun.*, 2011, **13**, 1–5.

13. Ftouni J., Villandier N., Auneau F. et al., *Catal. Today*, 2015, **257**, 267–273.

14. Roy D., Subramaniam B., Chaudhari R.V., *ACS Catal.*, 2011, **1**, 548–551.

15. Liu L., Ye X.P., *Fuel Proc. Technol.*, 2015, **137**, 55–65.

16. Yin H., Zhang C., Yin H. et al., *Chem. Engineer. J.*, 2016, **288**, 332–343.

17. Moreira A.B.F., Bruno A.M., Souza M.M.V.M., Manfro R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2016, **144**, 170–180.

18. Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В., *Каталіз и нефтехимія*, 2012, **21**, 35–38.

19. Шаранда М.Е., Сонцев В.В., Прудюс С.Н., Иньшина Е.И., Брей В.В., *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2012, (1), 61–65.

Надійшла до редакції 30.09.2016

Конверсия щелочного раствора глицерина в лактат натрия на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторе в проточном режиме

М.Е. Шаранда, А.Н. Мылин, С.И. Левицкая, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
e-mail: brei@ukr.net*

Изучен процесс трансформации 10%-го щелочного раствора глицерина в лактат натрия на Cu-содержащих оксидах в проточном реакторе при 200–240 °С. Показано, что данный процесс наиболее эффективно протекает на Cu/MgO-ZrO₂ катализаторе, где медь нанесена на сильноосновный MgO-ZrO₂ оксид ($H \leq +27$). Установлено, что Cu/MgO-ZrO₂ катализатор обеспечивает 98%-ю конверсию глицерина с 90%-й селективностью по лактату натрия при 240 °С и 2,4 МПа.

Conversion of glycerol alkaline solution to sodium lactate over Cu/MgO-ZrO₂ catalyst in a flow mode

M.Ye. Sharanda, A.M. Mylin, S.I. Levytska, V.V. Brei

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17,
e-mail: brei@ukr.net*

The transformation of 10 % glycerol alkaline solutions into sodium lactate over the Cu-containing oxides in a flow reactor at 200–240 °C has been studied. It was found that this process proceeds the most efficiently over Cu/MgO-ZrO₂ catalyst with copper supported by MgO-ZrO₂ strong basic oxide ($H \leq +27$). It was established that Cu/MgO-ZrO₂ catalyst provides 98 % conversion of glycerol with 90 % selectivity towards sodium lactate at 240 °C under 2.4 MPa.