

На правах рукописи

СИМОНОВ Михаил Николаевич

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО  
МЕТОДА СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ  
ГИДРИРОВАНИЕМ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ  
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ВОССТАНОВЛЕННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.15 – катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Симакова И.Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Цодиков Марк Вениаминович,  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН

доктор технических наук  
Пай Зинаида Петровна,  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН

Ведущая организация: Российский химико-технологический  
университет им. Менделеева, г. Москва

Защита диссертации состоится 17 ноября 2009 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета ДМ 003.012.02 при Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН по адресу:  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Автореферат разослан

16 сентября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.

А.И. Боронин

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** В настоящее время все больший интерес представляет производство ценных химических веществ из возобновляемого природного сырья. Одним из перспективных каталитических процессов является получение 1,2-пропандиола (пропиленгликоля) из 2-оксипропановой (молочной) кислоты – продукта ферментативного брожения глюкозы. Пропиленгликоль является ценным химическим продуктом, широко применяемым для синтеза полимеров, пластификаторов при производстве целлофановых и поливинилхлоридных пленок, в составе моющих средств и лекарств, а также в качестве увлажнителя и растворителя пищевых добавок. В связи с возникшей необходимостью замены этиленгликоля менее токсичными соединениями возрастает применение пропиленгликоля. Промышленное производство пропиленгликоля основано на гидратации оксида пропилена, получение которого сопровождается образованием большого количества хлорсодержащих побочных продуктов, что неблагоприятно отражается на окружающей среде и может способствовать развитию экологических проблем. Очевидно, что количество природного газа далеко не безгранично, и уже в настоящее время его стоимость имеет тенденцию к неуклонному росту, поэтому цена продуктов переработки невозобновляемых природных ресурсов, несомненно, будет возрастать.

Наиболее перспективным альтернативным способом получения пропиленгликоля является селективное каталитическое гидрирование молочной кислоты. Однако в присутствии большинства известных металлических и нанесенных катализаторов процесс гидрирования молочной кислоты протекает в достаточно жестких условиях. В наиболее мягких условиях превращение карбоксильной группы молочной кислоты в гидроксильную группу происходит на медьсодержащих катализаторах. Кроме того, предложенные ранее способы очистки молочной кислоты от продуктов ферментативного брожения глюкозы, такие как препаративная хроматография, экстракция и электродиализ являются сложными и дорогостоящими. С другой стороны хорошо известно, что сложные эфиры карбоновых кислот проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с кислотами в реакциях получения спиртов. Поэтому можно надеяться, что предварительная этерификация молочной кислоты с дальнейшим превращением алкиллактата на медьсодержащих катализаторах является многообещающим способом получения пропиленгликоля в мягких условиях. В связи с этим, исследование реакции гидрогенолиза алкиллактатов, как и реакции гидрирования молочной кислоты, также представляется актуальной задачей.

**Целью данной работы** является исследование реакции гидрирования молочной кислоты и гидрогенолиза алкиллактатов в пропиленгликоль при атмосферном давлении в присутствии медьсодержащих катализаторов.

В рамках данной работы были поставлены следующие задачи:

1. Изучение каталитических свойств медьсодержащих катализаторов, различающихся содержанием меди, природой медьсодержащего предшественника и носителя - хромита меди, оксида медь-цинка, медно-цинкового гидросиликата, медно-кремниевого гидросиликата, оксида меди-титана, механокомпозитов на основе меди и оксида алюминия;
2. Исследование общих закономерностей реакции гидрирования молочной кислоты и гидрогенолиза алкиллактатов в присутствии наиболее активного катализатора - влияние температуры и времени контакта на степень превращения и селективность образования пропиленгликоля, установление маршрутов превращения молочной кислоты и алкиллактатов;
3. Изучение стабильности работы наиболее активного катализатора в оптимальных условиях гидрирования.

#### **Научная новизна:**

В работе впервые получены следующие результаты.

Впервые исследованы каталитические свойства различных медьсодержащих катализаторов в реакции гидрирования молочной кислоты, метил- и бутиллактатов при давлении водорода 1 атм и температуре 180-200°C. Показано, что медные катализаторы, полученные из гидросиликатов меди, являются наиболее активными и стабильными для получения пропиленгликоля.

Впервые изучены основные кинетические закономерности гидрирования молочной кислоты. Показано, что основными продуктами превращения молочной кислоты являются пропиленгликоль и пропионовая кислота, образующиеся по двум параллельным маршрутам. По первому маршруту происходит протонирование карбонильного атома кислорода молочной кислоты с последующим ее гидрированием на поверхности  $\text{Cu}^0$  в 1,1,3-пропантриол, дегидратация которого приводит к образованию гидроксипропаналя с последующим превращением в пропиленгликоль. По второму маршруту происходит внутримолекулярная дегидратация молочной кислоты в акриловую кислоту, гидрирование  $\text{C}=\text{C}$  связи которой на центрах  $\text{Cu}^0$  приводит к образованию пропионовой кислоты.

Установлено, что предварительная этерификация молочной кислоты позволяет увеличить селективность образования пропиленгликоля при значительном увеличении конверсии субстрата, при этом побочным продуктом является гидроксиацетон.

Впервые изучены основные кинетические закономерности гидрогенолиза алкиллактатов. Показано, что основными продуктами превращения алкиллактатов являются пропиленгликоль и гидроксиацетон, находящиеся в термодинамическом равновесии друг с другом. Показано, что схема превращения эфиров молочной кислоты включает протонирование карбонильного атома кислорода, об-

разование полуацетала, элиминирование спирта с образованием гидроксипропаналя, а также его последующее гидрирование до пропиленгликоля.

Разработан способ получения дигидроксиалканов гидрированием молочной кислоты и алкиллактатов, позволяющий проводить процесс получения пропиленгликоля с селективностью до 96 % при давлении водорода 1 атм.

#### **Практическая значимость:**

На основании проведенных исследований разработан перспективный экологически безопасный метод синтеза пропиленгликоля гидрированием молочной кислоты и ее сложных эфиров в присутствии восстановленных медьсодержащих катализаторов для замены традиционного метода получения пропиленгликоля из нефтегаза. Предложенный катализатор, способ его приготовления и способ получения дигидроксиалканов защищен патентом РФ.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на ряде всероссийских и международных конференций, среди которых XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17 (Афины, 2006), VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (Санкт-Петербург, 2006), V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying «INCOME 2006» (Новосибирск, 2006), Вторая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» (Новосибирск, 2007), III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application» dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (Новосибирск, 2007), EUROPACAT VIII Conference (Финляндия, 2007), International Conference Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion «МЕС-2007» (Москва, 2007), VIII International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Novosibirsk, 2009), Russian-Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering (Новосибирск, 2009).

**Личный вклад автора.** Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, проводил эксперименты, обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных и подготовке статей к публикации.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, 1 патент РФ и 11 тезисов докладов.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка и 16 таблиц. Список цитируемой литературы включает 136 наименований.

#### **Содержание работы**

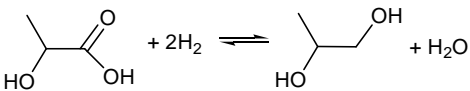
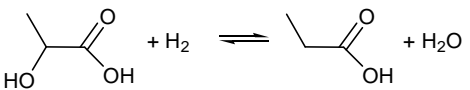
**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы.

**В первой главе** приведены сведения об области применения пропиленгликоля, подробно изложены промышленные и альтернативные каталитические и биотехнологические способы получения пропиленгликоля, рассмотрены катализаторы гидрирования молочной кислоты и дано представление о кинетике и механизме каталитического гидрирования карбоновых кислот и гидрогенолиза сложных эфиров карбоновых кислот.

В результате анализа литературных данных выяснено, что в присутствии большинства известных металлических и нанесенных катализаторов процесс гидрирования молочной кислоты протекает в достаточно жестких условиях (давление водорода до 350 атм, температура 200-300°C). В наиболее мягких условиях превращение карбоксильной группы молочной кислоты в гидроксильную группу происходит на медьсодержащих катализаторах. По литературным данным, в ходе превращения молочной кислоты образуются такие побочные продукты, как пропионовая кислота и в меньшем количестве пропанол и гидроксипропаналь.

С использованием литературных данных был проведен расчет констант равновесия реакций образования пропиленгликоля и пропионовой кислоты (табл. 1). Соотношение констант показывает, что при давлении 1 атм превращение молочной кислоты термодинамически более выгодно в сторону побочного продукта – пропионовой кислоты, а не пропиленгликоля.

Таблица 1. Константы равновесия реакций образования пропиленгликоля и пропионовой кислоты, рассчитанные из термодинамических величин

Реакция	Температура, К				
	423	453	473	493	523
	6,5	2,8	1,7	1,0	0,5
	$1,4 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$8,7 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$

**Во второй главе** приведены данные об исходных материалах и реагентах, изложены методы исследования катализаторов, описаны методики и условия проведения каталитических экспериментов, приведена схема установки каталитического гидрирования, изложены методы анализа целевого и побочных продуктов и обработки экспериментальных данных.

Катализаторы получали путем восстановления в водороде медьсодержащих оксидных предшественников различного состава и структуры, такие как хромит меди со структурой тетрагонально искаженной шпинели  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  с содержанием меди 28 вес.%, твердые растворы медных катионов в анион-модифицированном оксиде цинка  $\text{Cu}_{0,08}\text{Zn}_{0,92}\text{O}$  с содержанием меди 6 вес.%,

медно-цинковые гидросиликаты со структурой минерала цинксилит  $(\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7})_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  с содержанием меди 13 вес.%, медные гидросиликаты со структурой минерала хризоколла  $\text{Cu}_8(\text{OH})_{12}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  с содержанием меди 12, 14, 22, 45, 53 вес. %, катализаторы  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  с содержанием меди 10 вес.%, композиты  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  с содержанием меди 90 вес. % и  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием меди 64 вес. %, приготовленные методом механохимической активации.

Методика проведения каталитических экспериментов. Гидрирование молочной кислоты проводили в парофазном режиме в диапазоне температур 160-220°C при давлении водорода 1 атм в стеклянном проточном реакторе. После восстановительной активации образцов катализатора исходный водный раствор молочной кислоты (17 вес. %) подавали в реактор при помощи шприцевого насоса (0,22-0,86 мл/час), где происходило его испарение, и пары реакционной смеси попадали на слой катализатора. Водород пропускали через колонну с Ni-Cr катализатором для очистки от примесей кислорода и через колонну с сорбентом для очистки от примесей воды и затем подавали в реактор со скоростью 4-10 л/час. Через час после начала подачи реагентов конденсированные продукты реакции собирали в пробоборборник. Далее пробы отбирали с заданной периодичностью по времени и анализировали методом ГХ до установления постоянного состава реакционной смеси.

Гидрогенолиз алкиллактатов проводили на каталитической установке, описанной выше, в диапазоне температур 130-220°C при давлении водорода 1 атм. Как правило, исходные метил- и бутиллактат подавали в испаритель без разбавления растворителем. В ряде экспериментов метиллактат разбавляли водой или метанолом до получения 17 % раствора.

Анализ реакционной смеси. Идентификацию конденсированных продуктов осуществляли методом хроматомасс-спектрологии и ядерного магнитного резонанса. Хромато-масс-спектры продуктов гидрирования молочной кислоты получены на приборе VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,2 мм Silicone SE-30), продуктов гидрогенолиза бутиллактата – на приборе Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30мм x 0,25мм HP-5ms). Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР сняты в  $\text{CDCl}_3$ , на приборе Bruker WPX-250. Количественный анализ реакционных смесей проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 (НПО «Агроприбор») с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой насадочной колонкой 2,0 м x 2,0 мм, заполненной сорбентом Chromosorb 101, модифицированный 5 % FFAP. Азот использовали в качестве газа-носителя. Обработка хроматограмм производилась с помощью пакета программ «Гепард».

**В третьей главе** представлены результаты изучения свойств катализаторов на основе восстановленных хромита меди, гидросиликата меди-цинка, гид-

росиликата меди, оксида меди на анатазе и механически активированных смесей оксида меди с алюминием и оксида меди с медью.

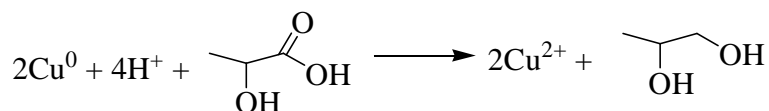
Основными продуктами реакции гидрирования молочной кислоты являются пропиленгликоль (ПГ) и пропионовая кислота (ПК). Кроме того, в ходе наших экспериментов зафиксировано образование пропанола, изопропанола, молочного альдегида и продуктов олигомеризации пропиленгликоля в количествах, согласно данным ГХ анализа, не превышающих 2 вес. %.

Результаты тестирования медьсодержащих катализаторов в сопоставимых условиях представлены в таблице 2. Восстановленный хромит меди (Cu-Cr) показал низкую активность в реакции гидрирования молочной кислоты. Кроме того, этот катализатор быстро дезактивировался в ходе реакции гидрирования.

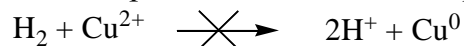
Таблица 2. Каталитические свойства медьсодержащих образцов катализатора, 1 атм, T=473 К, WHSV=0,08 ч<sup>-1</sup>

Код образца	Содержание Cu, вес. %	Удельная поверхность Cu <sup>0</sup> , м <sup>2</sup> /г	Конверсия молочной кислоты, %	Селективность образования ПГ, %	Селективность образования ПК, %
Cu-Cr	33,3	6,0	3	24	76
Cu-Zn-Si	13	7,0	7	14	80
Cu-Si-14	14	31,0	45	50	47
Cu-Si-45	45,5	10,6	97	65	33

Вероятно, в условиях проведения реакции (473 К), абсорбированный в структуре восстановленного хромита меди водород быстро взаимодействует с молочной кислотой, что приводит к окислению меди и дезактивации катализатора:



По-видимому, стадия восстановления меди молекулярным водородом с образованием абсорбированного водорода, которая могла бы замкнуть каталитический цикл, при столь низкой температуре протекает очень медленно:



В отличие от хромита меди, восстановление катионов меди в составе силикатов протекает необратимо с удалением анионов кислорода в виде воды. Этим объясняется достаточно медленная дезактивация катализаторов и их высокая стационарная активность. Несмотря на примерно одинаковое весовое содержание меди в исходных катализаторах – медно-кремниевом (Cu-Si-14) и медьцинк-кремниевом (Cu-Zn-Si), величины конверсии молочной кислоты для них сильно различаются. Наибольшая величина конверсии молочной кислоты достигается на медно-кремниевом катализаторе, причем наблюдается тенденция предпочтительного образования целевого продукта – пропиленгликоля.

Поскольку все исследованные катализаторы проявляют каталитическую активность в реакции гидрирования молочной кислоты только после их восстановительной активации в атмосфере водорода, то разумно предположить, что причины различия в каталитической активности катализаторов могут быть связаны с величиной доступной поверхности металлической меди, образующейся в ходе восстановления оксидных предшественников. К тому же силикагель, обработанный аналогично методу приготовления катализатора, но без нанесения металла оказался неактивным, в реакционной смеси не было обнаружено продуктов превращения молочной кислоты. Действительно, для образцов Cu-Cr, Cu-Zn-Si и Cu-Si-14 наблюдаемое различие в значениях каталитической активности (табл. 2) хорошо коррелирует со значениями удельной поверхности  $\text{Cu}^0$ , измеренными методом титрования  $\text{N}_2\text{O}$ . Наблюдаемая в реакции гидрирования молочной кислоты высокая активность образца Cu-Si-45, по-видимому, свидетельствует о том, что удельная поверхность металлической меди является не единственным фактором, определяющим каталитическую активность восстановленных медьсодержащих катализаторов с высоким содержанием меди. Состав и структура активного центра медьсодержащего катализатора в реакции гидрирования молочной кислоты, по-видимому, требует дальнейшего исследования.

Катализаторы  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  были получены в результате химического восстановления оксида меди (II) с металлическим алюминием в шаровой мельнице в соответствии со следующей реакцией:

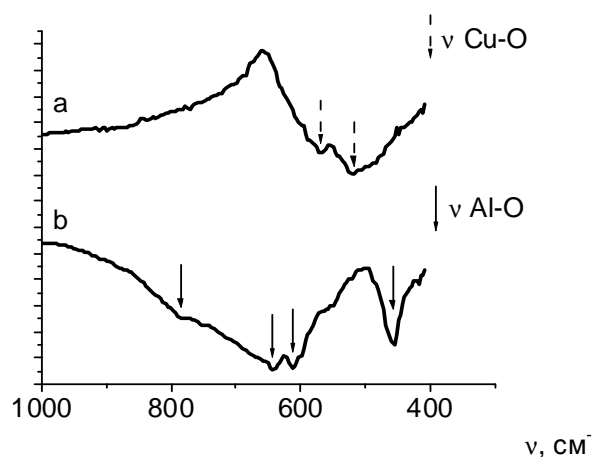
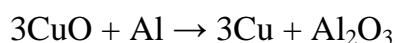


Рисунок 1. ИК-спектры смеси  $\text{CuO} + \text{Al}$  (а) до и (б) после активации в течение 40 с

Механохимическое взаимодействие  $\text{CuO}$  с  $\text{Al}$  в изученных условиях происходило за весьма короткий промежуток времени. При этом в ИК-спектрах образца, мехактивированного в течение 40 с (рис. 1 б), появляются валентные и деформационные полосы поглощения  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Важно заметить, что если в ИК-спектрах исходного образца (рис. 1 а) имеется полоса поглощения с двумя максимумами 575 и 520  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащими валентным колебаниям связи  $\nu \text{Cu(II)-O}$ ,

то после мехактивации в течение 40 с появляются полосы поглощения с максимумами 455, 650, 615  $\text{cm}^{-1}$  и плечо 790  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для алюминия в октаэдрическом окружении, соответствующие валентным колебаниям  $\text{Al-O}$ .

Полученные композиты  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают достаточно высокой селективностью образования пропиленгликоля – до 73%, однако степень превращения молочной кислоты на этих катализаторах в условиях реакции гидрирования невысока и составляет около 2%.

Невысокую активность этих катализаторов можно объяснить низкой величиной удельной поверхности меди, так как, согласно данным рентгенофазового анализа, размеры областей когерентного рассеяния металлической меди составляют от 9 до 20 нм.

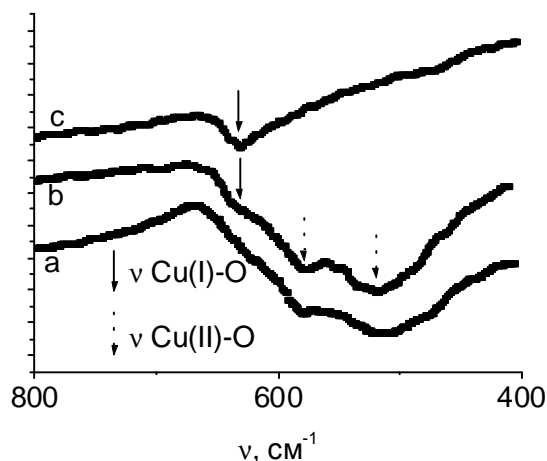


Рисунок 2. ИК-спектры смеси  $\text{CuO} + \text{Cu}$  после активации в течение (а) 20 с, (б) 40 с, (с) 12 мин

Характерной для валентных колебаний связи  $\text{Cu}-\text{O}$  оксида одновалентной меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2, б). При увеличении времени мехактивации до 12 мин наблюдалось практически полное превращение  $\text{CuO}$  в оксид одновалентной меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2, с). Рентгенофазовый анализ также свидетельствует о появлении фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  через 1 мин мехактивации, при этом эффективный размер области когерентного рассеяния этой фазы составляет  $\sim 7$  нм. Размер ОКР фазы  $\text{CuO}$   $\sim 15$  нм, металлической меди  $\sim 40$  нм. Через 12 мин активации на дифрактограммах смеси остаются рефлексы двух фаз:  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; их эффективные размеры областей когерентного рассеяния составляют  $\sim 10$  нм.

Полученные с различным временем активации медные механокompозиты были испытаны в реакции гидрирования молочной кислоты. Установлено, что все эти композиты, как предварительно подвергнутые восстановлению в токе водорода при  $270^\circ\text{C}$ , так и не восстановленные, не проявляют каталитической активности в данных условиях реакции.

Для выяснения влияния содержания меди на степень конверсии молочной кислоты и селективность образования пропиленгликоля были использованы катализаторы  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  с содержанием меди от 14,2 до 53,1 вес. %. Установлено (рис. 3), что с увеличением содержания меди наблюдается повышение степени

ИК-спектроскопические исследования продуктов механохимической активации смеси  $\text{CuO} + \text{Cu}$  показали, что уже после 40 с активации происходило образование заметных количеств низшего оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$  в соответствии с уравнением:  $\text{CuO} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$

Так, на полосе с двумя максимумами  $520$  и  $575 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям  $\nu \text{ Cu}-\text{O}$  оксида двухвалентной меди  $\text{CuO}$ , появляется плечо  $635 \text{ cm}^{-1}$ , которое при дальнейшей активации становится полосой, характерной для валентных колебаний связи  $\text{Cu}-\text{O}$  оксида одновалентной меди  $\text{Cu}_2\text{O}$

превращения молочной кислоты, наибольшая селективность образования пропиленгликоля наблюдается для катализатора с отношением Cu:Si=50:50 (45,5 вес. % Cu), соответствующая соотношению атомов в структуре природной хризоколлы. Дальнейшее увеличение содержания меди приводит к резкому снижению селективности образования пропиленгликоля. Согласно литературным данным, это может быть связано с тем, что при содержании меди, не превышающем содержание ее в природной хризоколле, все ионы меди в предшественнике катализатора находятся в высокодисперсном состоянии. По-видимому, уменьшение дисперсности металлической меди приводит к уменьшению активности катализатора.

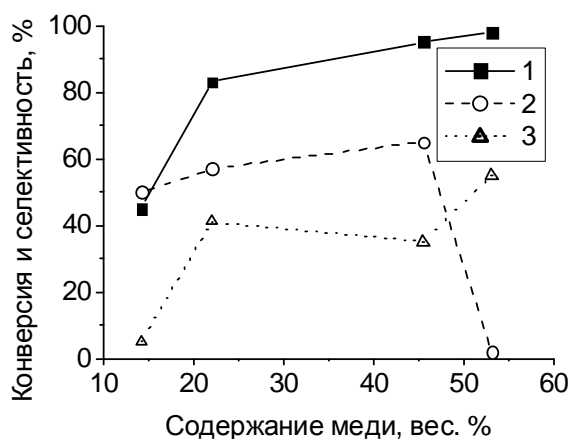


Рисунок 3. Влияние содержания меди в катализаторе Cu/SiO<sub>2</sub> на конверсию молочной кислоты (1) и селективность образования ПГ (2) и ПК (3). Условия реакции: P(H<sub>2</sub>) 1 атм, T=473 К, p(H<sub>2</sub>)=1 атм, WHSV=0,08 ч<sup>-1</sup>

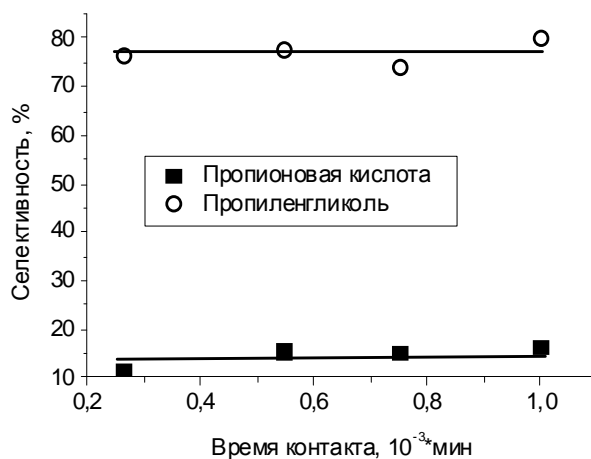


Рисунок 4. Влияние времени контакта на селективности образования продуктов в присутствии 45 вес. % Cu/SiO<sub>2</sub>, T=200°C, P(H<sub>2</sub>) 1 атм

Была получена зависимость состава продуктов реакции от времени контакта. Обнаружено, что концентрация молочной кислоты монотонно снижается с ростом времени контакта, а содержание пропиленгликоля и пропионовой кислоты возрастает. Важно отметить, что при этом селективность образования продуктов ПГ и ПК практически не меняется с увеличением времени контакта (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют о том, что в ходе гидрирования молочной кислоты образование пропиленгликоля и пропионовой кислоты протекает по параллельным маршрутам.

Так как в составе всех активных в реакции гидрирования молочной кислоты катализаторов присутствуют в какой либо форме протоны – в виде либо адсорбированной формы в хромите меди, либо гидроксильных групп силикагеля, диоксида титана, оксида алюминия, то превращение субстрата должно протекать с участием не только металлической меди, но и кислотных Бренстедовских центров.

Данные наблюдения позволяют полагать, что катализатор для гидрирования молочной кислоты при низком давлении водорода должен

обладать бифункциональной природой, то есть иметь в своем составе как металлическую медь, так и кислотные центры. Можно предложить схему превращения молочной кислоты, протекающего по двум параллельным маршрутам (рис. 5).

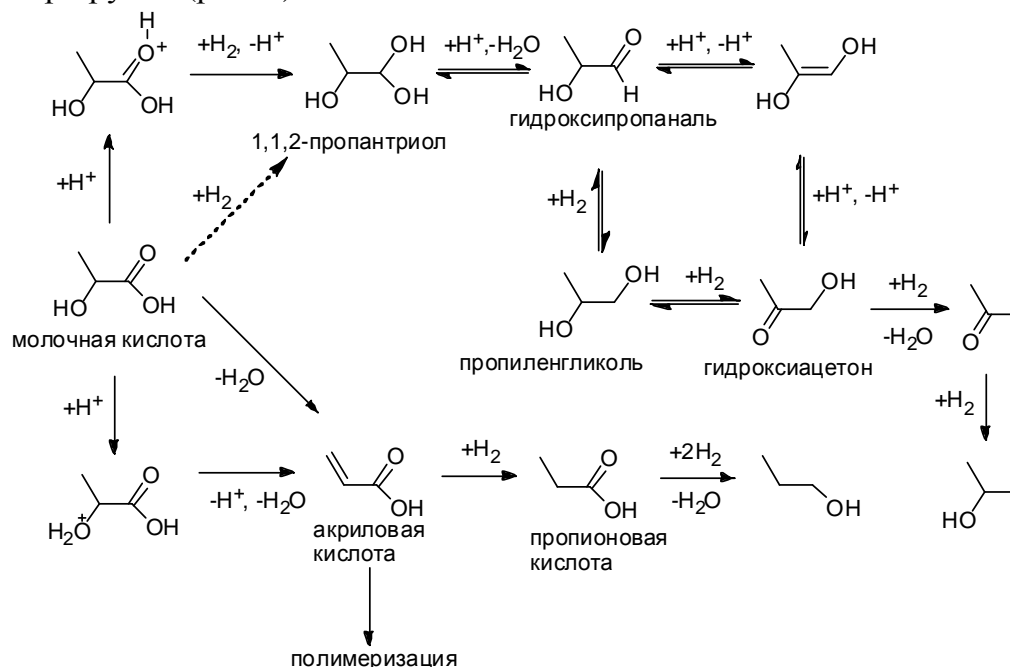


Рисунок 5. Маршруты превращения молочной кислоты в присутствии бифункционального катализатора. Символ  $\text{H}^+$  обозначает Бренстедовский центр катализатора,  $\text{H}_2$  подразумевает реакцию гидрирования на частице металлической меди

По первому маршруту происходит протонирование карбонильного атома кислорода с последующим гидрированием протонированной молочной кислоты на поверхности  $\text{Cu}^0$ . Образующийся 1,1,2-пропантриол может дегидратироваться в неустойчивый гидроксипропаналь, который, в свою очередь превращается в пропиленгликоль. Гидроксиацетон находится в равновесии с пропиленгликолем, а также может подвергаться гидрогенолизу с образованием ацетона. По второму маршруту происходит внутримолекулярная дегидратация молочной кислоты, в том числе и с участием кислых центров носителя. Гидрирование  $\text{C}=\text{C}$  связи акриловой кислоты на центрах  $\text{Cu}^0$  приводит к последовательному образованию пропионовой кислоты и *n*-пропанола.

Важно заметить, что образующаяся в ходе реакции гидрирования акриловая кислота склонна к образованию полимеров, которые могут вызывать блокирование активных центров катализатора. Предложенная схема объясняет наблюдаемую дезактивацию катализатора из-за полимеризации акриловой кислоты на кислотных центрах.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования реакций гидрогенолиза метил- и бутиллактата на катализаторе  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ , который проявляет наибольшую активность в реакции гидрирования молочной кислоты.

Согласно данным ГХМС анализа основными продуктами гидронолиза алкиллактатов являются пропиленгликоль, 1-гидрокси-2-пропанон (гидроксиацетон) и соответствующий алканол (метанол или бутанол). Обнаружено, что с уменьшением скорости подачи степень превращения алкиллактата возрастает, селективность образования пропиленгликоля не изменяется. При этом селективность образования пропиленгликоля в ходе гидронолиза бутиллактата несколько выше, чем в случае метиллактата (рис. 6).

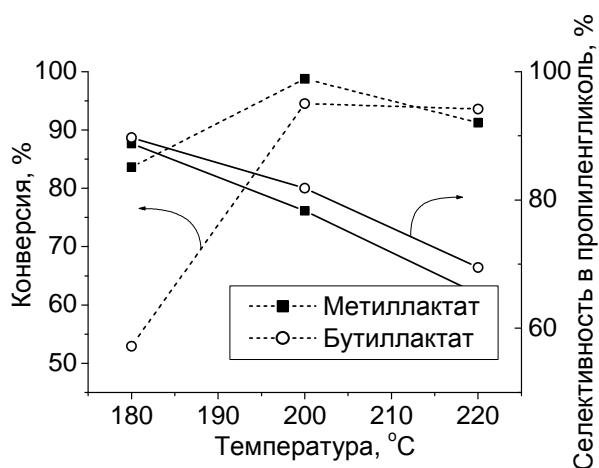


Рисунок 6. Сравнение степени превращения и селективности образования пропиленгликоля в сопоставимых условиях. Скорость подачи метиллактата 0,4 мл/ч, бутиллактата 0,6 мл/ч, водорода 10 л/ч навеска катализатора 0,5 г

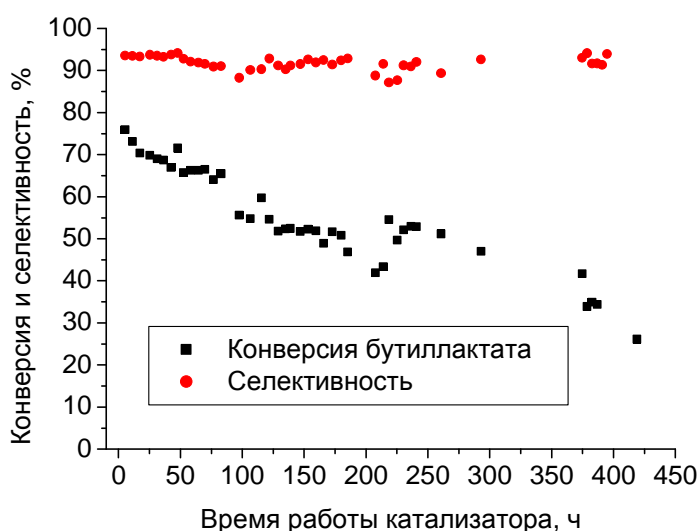


Рисунок 7. Длительные испытания катализатора 45,5 вес.% Cu/SiO<sub>2</sub>, восстановленного при 380 °C. Условия эксперимента: 180 °C, скорость подачи жидкого бутиллактата 0,5 мл/час, скорость подачи водорода 10 л/час, навеска катализатора 0,5 г

Определение кинетических параметров процесса необходимо проводить в условиях стационарного состояния катализатора или состояния, близкого к стационарному. В связи с этим были проведены исследования, направленные на выяснение динамики изменения конверсии бутиллактата и селективности обра-

зования пропиленгликоля в ходе длительных испытаний в присутствии катализатора, восстановленного при 380 °C. Как видно из рисунка 7, в течение 420 часов испытаний степень превращения бутиллактата меняется от 76 до 27 %, селективность образования пропиленгликоля колеблется незначительно от 94 до 90 %.

Полученные нами результаты свидетельствуют о частичной дезактивации катализатора в ходе реакции гидронолиза. Незначительное изменение величины селективности, по-видимому, может быть связано только с погрешно-

стью ГХ анализа. Колебания величины конверсии могут быть связаны с неравномерностью подачи бутиллактата. Также из рисунка 7 видно, что изменение величины конверсии относительно мало в промежутке времени от 100 до 300 часов.

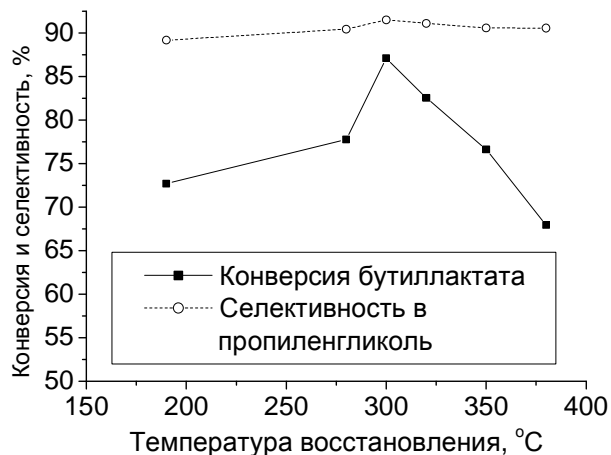


Рисунок 8. Влияние температуры восстановления катализатора 45,5 вес % Cu/SiO<sub>2</sub> на его каталитические свойства. Условия реакции: скорость подачи водорода 10 л/час, T=453 К, p(H<sub>2</sub>)=1 атм, WHSV=1,2 ч<sup>-1</sup>

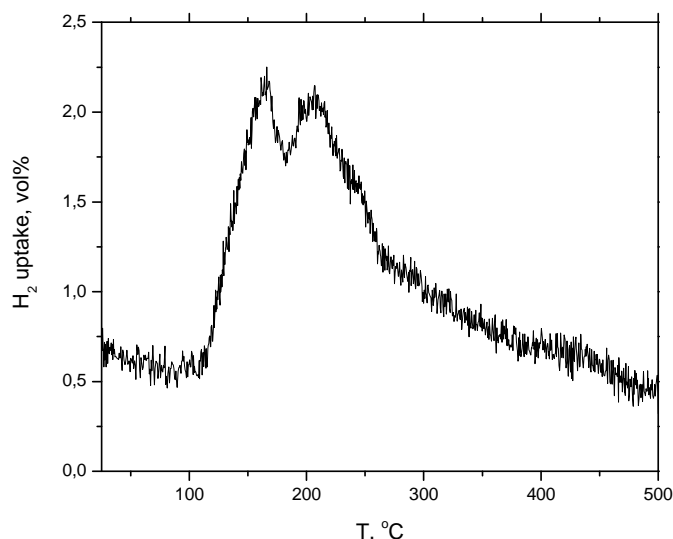


Рисунок 9. Кривая ТПВ катализатора Cu/SiO<sub>2</sub>. Скорость подъема температуры 20 К/мин, смесь 10% H<sub>2</sub> + He, скорость подачи смеси H<sub>2</sub> + He 50мл/мин, навеска катализатора 0,073 г

температуры активации катализатора на его активность в реакции гидрогенолиза бутиллактата. Установлено, что селективность образования пропиленгликоля меняется незначительно с ростом температуры активации катализатора. При этом обнаружено, что степень превращения субстрата зависит от температуры

В данном интервале были выполнены кинетические эксперименты. Изучено влияние времени контакта на степень превращения бутиллактата и селективность образования пропиленгликоля в присутствии катализатора, восстановленного при 380°C. Исследования были проведены при различных температурах: 180, 195, 200°C 210°C, в ходе которых изменяли объемную скорость прохождения смеси через слой катализатора при постоянном соотношении водорода и бутиллактата.

По результатам данных экспериментов были рассчитаны эффективные константы скоростей реакций образования гидроксиацетона и пропиленгликоля и соответствующие энергии активации этих реакций: для реакции образования пропиленгликоля  $k_{01}=2,5 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{a1}=32 \text{ кДж}$ , для реакции образования гидроксиацетона  $k_{02}=6,0 \times 10^{10} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{a2}=104 \text{ кДж}$ .

Выяснено влияние тем-

восстановления и проходит через заметный максимум при температуре около 300°C (рис. 8).

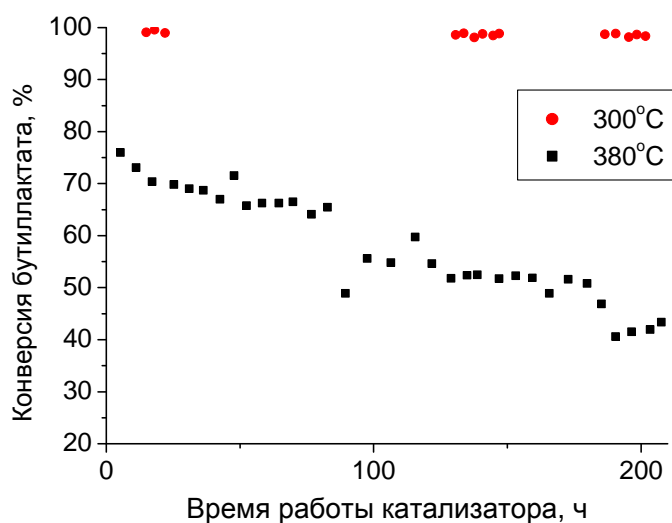


Рисунок 10. Сравнение активности и стабильности катализаторов 45,5 вес % Cu/SiO<sub>2</sub>, восстановленных при температуре 300 и 380°C. Условия эксперимента: 180°C, скорость подачи жидкого бутиллактата 0,2 и 0,5 мл/час соответственно

тур 120 – 280°C, и заканчивается около 380°C восстановлением мелкодисперсных частиц меди. Таким образом, можно предположить, что оптимальная температура восстановления катализатора соответствует окончанию восстановления более крупных частиц меди. Более мелкие частицы могут быть неактивными из-за структурной чувствительности в реакции гидрогенолиза, требующей наличия определенного оптимального размера кластера меди.

Проведены эксперименты по сопоставлению стабильности работы катализатора, активированного при температуре 300°C, с катализатором, активированным при 380°C. Согласно полученным данным катализатор, восстановленный при температуре 300°C значительно более стабилен, степень превращения бутиллактата со временем снижается медленнее в случае катализатора, активированного при 300°C, при этом селективности образования пропиленгликоля в присутствии данных катализаторов отличаются весьма незначительно (рис. 10).

Высокая стабильность катализатора, активированного при 300°C может быть объяснена частичным декорированием высокодисперсных металлических частиц оксигидроксидом кремния носителя, что может препятствовать миграции частиц меди в ходе процесса гидрогенолиза. Восстановление катализатора при температуре 380°C приводит к удалению гидроксильных групп силикагеля в виде воды. Таким образом, оптимальным медьсодержащим катализатором гидрогенолиза бутиллактата является гидросиликат меди с соотношением Cu/Si ~1,

Для выяснения причины экстремальной зависимости активности катализатора исходный образец предшественника катализатора Cu/SiO<sub>2</sub> был исследован методом температурно-программированного восстановления (ТПВ).

Согласно полученным данным (рис. 9) процесс восстановления ионов меди с образованием относительно крупных металлических частиц происходит в диапазоне температур

восстановленный в атмосфере водорода при температуре 300°C. Согласно полученным данным при температуре реакции 200°C и давлении водорода 1 атм данный катализатор позволяет получать пропиленгликоль из бутиллактата с высоким выходом (около 88,5%), является более стабильным и поэтому может быть рекомендован для проведения пилотных испытаний на укрупненной партии катализатора.

Нами были проведены кинетические исследования процесса гидрогенолиза бутиллактата в условиях, близких к оптимальным, в присутствии катализатора 45,5 вес. % Cu/SiO<sub>2</sub>, восстановленного при 300°C. Эффективные константы скоростей реакций образования гидроксиацетона и пропиленгликоля и соответствующие энергии активации этих реакций составили: для реакции образования пропиленгликоля  $k_{01}=1,3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $E_{a1}=73 \text{ кДж}$ , для реакции образования гидроксиацетона  $k_{02}=5,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_{a2}=122 \text{ кДж}$ .

Согласно проведенным исследованиям при изменении времени контакта селективность образования пропиленгликоля и гидроксиацетона оставалась постоянной, что может указывать на установившееся термодинамическое равновесие между пропиленгликолем и гидроксиацетоном.

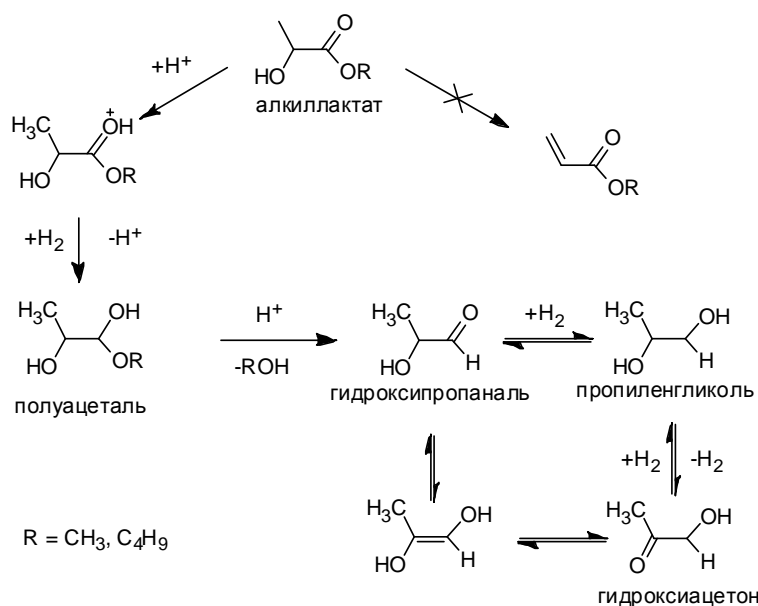


Рисунок 11. Схема превращений алкиллактатов в присутствии катализаторе Cu/SiO<sub>2</sub>

Для подтверждения этой гипотезы чистый пропиленгликоль с большим избытком водорода пропустили через слой катализатора. В данных условиях происходило образование гидроксиацетона, причем соотношение продуктов полностью соответствовало данным, полученным при гидрогенолизе эфиров молочной кислоты. Состав продуктов реакции дегидрирования пропиленгликоля был также установлен методами ГХМС и ЯМР.

Предложена схема превращения эфиров молочной кислоты, которая включает протонирование карбонильного атома кислорода, образование полуацетала, элиминирование спирта с образованием гидроксипропанала, который легко гидрируется до пропиленгликоля (рис. 11). В отличие от схемы превращения молочной кислоты, образования молочной и пропионовой кислот не происходило.

Для подтверждения этой гипотезы чистый пропиленгликоль с большим избытком водорода пропустили через слой катализатора. В данных условиях происходило образование гидроксиацетона, причем соотношение продуктов полностью соответствовало данным, полученным при гидрогенолизе эфиров молочной кислоты. Состав продуктов реакции дегидрирования пропиленгликоля был также установлен методами ГХМС и ЯМР.

## **Выводы**

1. Исследованы каталитические свойства различных медьсодержащих катализаторов в реакции гидрирования молочной кислоты при давлении водорода 1 атм в температурном интервале 180-220°C. Медные катализаторы, полученные из гидросиликатов меди, являются наиболее эффективными и стабильными. Оптимальная температура восстановления катализатора находится в области 300°C.

2. Обнаружено, что селективность образования основных продуктов гидрирования молочной кислоты – пропиленгликоля и пропионовой кислоты – не зависит от степени превращения. Это указывает на то, что образование основных продуктов протекает по параллельным маршрутам.

3. Установлено, что предварительная этерификация молочной кислоты позволяет увеличить селективность образования пропиленгликоля при значительном увеличении конверсии субстрата. При этом побочным продуктом реакции является гидроксиацетон, находящийся в термодинамическом равновесии с пропиленгликолем.

4. Предложена схема превращений молочной кислоты и ее сложных эфиров на восстановленном медьсодержащем катализаторе. Образование гидроксиацетона и пропиленгликоля происходит с участием кислотных брэнстедовских центров силикагеля через промежуточное образование гидратированной формы гидроксипропанала, либо соответствующего эфиру полуацетала.

## **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1) Симакова И.Л., Симонов М.Н., Пармон В.Н., Григорьева Т.Ф., Ворсина И.А., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимическое получение нанесенных медных катализаторов для синтеза пропиленгликоля из молочной кислоты // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. - №2. – С. 169-173.

2) Симонов М.Н., Симакова И.Л., Минюкова Т.П., Хасин А.А. Гидрирование молочной кислоты на восстановленных медьсодержащих катализаторах // Известия РАН. Серия химическая. – 2009. - № 6. – С. 1086-1090.

3) Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. – 2009. – Vol. 97. – P. 157-162.

4) Патент РФ 2290994. Симакова И.Л., Симонов М.Н., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. Катализатор, способ его получения и способ получения дигидроксиалканов. // Бюллетень изобретений № 1. – 10.01.2007.

5) Симонов М.Н., Симакова И.Л., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Медьсодержащие катализаторы для получения пропиленгликоля. // Физика и химия наноматериалов: Сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых. – Томск: Томский государственный университет, 2005. – С. 762-763.

6) Simakova I.L., Simonov M.N., Minyukova T.P., Khassin A.A. Development of biobased catalytic process: peculiarities of lactic acid to 1,2-propanediol hydrogenation over various copper-containing catalysts. // XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17 and Post-Symposium "Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals", Greece, Athens-Crete, May 15-19, 2006, CD-ROM, P. 541-544.

7) Симонов М.Н., Симакова И.Л., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Изучение активности медьсодержащих катализаторов в реакции гидрирования молочной кислоты. // VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций», Санкт-Петербург, 3-8 июля, 2006. – Т.1, С. 174-175.

8) Симакова И.Л., Симонов М.Н., Демешкина М.П., Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М. Каталитическое восстановление  $\alpha$ -оксипропионовой кислоты в пропиленгликоль на восстановленном медьсодержащем катализаторе. // VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций», Санкт-Петербург, 3-8 июля, 2006. – Т. 1, С. 264-266.

9) Simakova I.L., Simonov M.N., Parmon V.N., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Copper containing mechanocomposites as promising catalysts for lactic acid to 1,2-propanediol hydrogenation. // V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying «INCOME 2006», Novosibirsk, Russia, July 3-6, 2006.

10) И.Л.Симакова, М.Н.Симонов, В.Н.Пармон, Т.Ф.Григорьева, И.А.Ворсина, А.П.Барина, Н.З.Ляхов. Механохимическое получение медных катализаторов на подложках для синтеза пропиленгликоля. // Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», Новосибирск, 13-16 марта 2007. – С. 395.

11) Simakova I.L., Simonov M.N., Minyukova T.P., Khassin A.A. Lactic acid hydrogenation over copper-containing catalysts. // 20th North American Catalysis Meeting in Houston, TX, 17-22 June 2007.

12) Simonov M.N., Simakova I.L., Demeshkina M.P., Minyukova T.P., Khassin A.A. Peculiarities of lactic acid and methyl lactate hydrogenation over silica-supported copper. // III International Conference «Catalysis: Fundamentals and Application» dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov, Novosibirsk, Russia, July 4-8, 2007. – V.2, P. 384-385.

13) I.L. Simakova, M.N. Simonov, T.P. Minyukova, A.A. Khassin. Nanoscaled copper containing catalysts's application for selective lactic acid to 1,2-propanediol hydrogenation. EUROPACAT VIII Conference, Turku, Finland, August 26-31, 2007.

14) Simakova I.L., Simonov M.N., Minyukova T.P., Khassin A.A. Biobased propylene glycol synthesis as model of deoxygenation reaction. // International Conference Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion «MEC-2007», Moscow, Russia, October 1-3, 2007. – P. 56.

15) I.L. Simakova, M.N. Simonov, T.P. Minyukova, A.A. Khassin. Lactic acid - a promising source for propylene glycol synthesis from biomass. // IX Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference, March 3-5, 2008, Noordwijkerhout, Netherlands, p. 114.

СИМОНОВ Михаил Николаевич

**Разработка экологически безопасного метода синтеза пропиленгликоля  
гидрированием молочной кислоты и ее сложных эфиров в присутствии  
восстановленных медьсодержащих катализаторов**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Подписано в печать 11.09.2009 Заказ № 65

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН