
АЦЕТАЛІЗАЦІЯ ГЛІЦЕРИНУ В ПРИСУТНОСТІ КИСЛОТНО МОДИФІКОВАНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТУ, БЕНТОНІТУ ТА ТРЕПЕЛУ З ВІТЧИЗНЯНИХ РОДОВИЩ

*А.С. Давтян, О.О. Левченко,
Д.Г. Чіхичін, П.С. Яремов, Г.Л. Камалов*

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.296>

Упродовж багатьох років гліцерин використовували здебільшого як компонент різних сумішей і не розглядали як сировину для виробництва інших (цільових) хімічних продуктів через його досить високу вартість. Останніми десятиліттями ситуація кардинально змінилася завдяки бурхливому розвитку індустрії дизельного біопалива (суміші метилових та етилових естерів жирних кислот), при виробництві якого гліцерин утворюється у великій кількості як побічний продукт [1–4]. За оцінкою експертів, до 2025 р. у світі вироблятиметься приблизно 6 млн тонн гліцерину в рік (для порівняння: у 2011 р. обсяг світового виробництва гліцерину становив 2,8 млн т). Причому це зростання зумовлено передусім збільшенням виробництва і споживання біодизелю. Відповідно, спостерігається різке падіння світових цін на гліцерин [5], а отже, тепер його можна розглядати як сировину для одержання продуктів з високою доданою вартістю.

Так, циклічні ацеталі гліцерину використовують як добавки до моторного палива [6, 7], а також як напівпродукти в синтезі різноманітних монопохідних гліцерину, які широко застосовують у харчовій, фармацевтичній, парфумерно-косметичній промисловості. Циклічні ацеталі і кеталі гліцерину є екологічно безпечними: вони не виявляють токсичної дії в разі потрапляння в ґрунт чи водойми, здатні до гідролітичного розщеплення з утворенням також нетоксичних продуктів. Крім того, важливо, що вже є технології (див., наприклад, [8]), які дозволяють отримувати з відходів виробництва біодизелю гліцерин з чистотою понад 98 %. Це створює реальні передумови для розроблення доступних каталітичних систем, які забезпечать ефективність переробки гліцерину та його похідних. Основою для створення подібних каталізаторів можуть стати вітчизняні природні алюмосилікати та кремнеземи, на родовища яких так багата Україна.

У цій роботі на прикладах взаємодії гліцерину з ацетоном, бензальдегідом (БА) та формальдегідом (ФА) здійснено спробу виявити перспективність зразків кислотного-модифікованих природних кліноптилоліту (Н-КПТ,

Сокирницьке родовище), бентоніту (Н-БНТ, Дашуковське родовище) та трепелу (Н-ТРП, Коноплянське родовище) як каталізаторів переробки (трансформацій) гліцерину до відповідних циклічних ацеталів.

Експериментальна частина

У роботі застосовували гліцерин (ГОСТ 6259-75), ацетон (ч.д.а.), БА (ч.), ізопропиловий спирт (ІПС, ч.д.а.), натрій періодат (х.ч.), амоній ацетат (ч.д.а.), гідроксид натрію (х.ч.), ацетилацетон (х.ч.), гідроксиламіна гідрохлорид (ГГ, ч.д.а.), оцтову кислоту (х.ч.), нітратну кислоту (ос.ч.). Тестування каталітичної активності отриманих зразків здійснювали в термостатованому скляному реакторі зі зворотним холодильником та магнітною мішалкою. Реакцію гліцерину з БА проводили в атмосфері аргону. Визначення БА здійснювали за методикою [9] з невеликими змінами, ФА — аналогічно, однак замість ІПС використовували дистильовану воду і суміш витримували протягом 30 хв; гліцерин визначали за методикою [10] з деякими змінами. У пробірці з пробкою струшували 2 мл проби з 0,6 мл суміші ІПС—H₂O, додавали 1 мл (у реакції з ацетоном) або 3 мл (у реакції з БА) свіжоприготовлений розчин періодату натрію і після інтенсивного струшування додавали 0,5 мл розчину ацетилацетону, а потім витримували за температури 50 °С впродовж 30 хв до появи жовтого кольору. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 при 410 нм.

Подібно [11, 12] здійснювали кислотну модифікацію вихідних КПТ ($d_{\text{cp}} = 0,05\text{—}1,5$ мм), БНТ та ТРП ($d_{\text{cp}} = 0,75\text{—}1,5$ мм), витримуючи їх суміш з нітратною кислотою в киплячій водянній бані протягом заданого часу. Далі зразки відмивали водою до негативної реакції на нітрат-іон та постійного значення рН суспензії водної витяжки, сушили при 110 °С та використовували як каталізатори досліджуваних реакцій. Механоактивацію каталізаторів здійснювали на електромеханічній герметичній вібраційній ступці КМ-1 (Німеччина), оснащений таймером, агатовою ступкою та агатовим

Т а б л и ц я 1

Структурно-адсорбційні характеристики кислотно-модифікованих зразків

Характеристика	Н-БНТ-3*_3**	Н-КПТ-3_3	Н-ТРП-3_3
Об'єм за Гурвичем при $p/p_0 = 0,95$ см ³ /г	0,141	0,114	0,092
Питома площа поверхні БЕГ, м ² /г	154	210	71
a_m , ммоль/г	1,576	2,159	0,729
Об'єм мікропор за Дубініним-Радушкевичем, см ³ /г	0,029	0,076	0,021

* Час модифікації, год. ** Концентрація нітратної кислоти, моль/л.

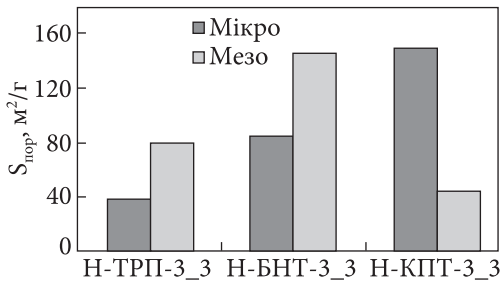


Рис. 1. Загальна площа пор кислотно-модифікованих зразків каталізаторів

структурою та наявністю мікро- та мезопор. Зразок H-KPT-3_3, порівняно з H-BHT-3_3 та H-TRP-3_3, має більше мікропор, ніж мезопор (рис. 1). У зразку H-BHT-3_3 кількість як мікро-, так і мезопор є більшою, ніж у H-TRP-3_3. Проте, незважаючи на велику площу мікропор у H-KPT, їх середній діаметр (0,9 нм) практично вдвічі менший, ніж у H-BHT та H-TRP (1,7 нм). Площа мезопор зразка H-KPT менша, але при цьому їх середній діаметр максимальний (55 нм).

За допомогою термопрограмованої контрольованої десорбції піридину (Py) визначено кислотність отриманих зразків каталізаторів (рис. 2), а саме: сумарний вміст кислотних центрів Бренстеда (КЦБ) та Льюїса (КЦЛ). Температурний інтервал десорбції Py дає можливість оцінити силу кислотних центрів. Згідно з даними про адсорбцію Py на приготуєних каталізаторах за різних температур, у зразка H-KPT-3_3 присутні як КЦБ, так і КЦЛ, а у зразка H-BHT-3_3 розподіл КЦЛ проявляється чіткіше, ніж КЦБ. У зразка H-TRP-3_3 КЦБ відсутні і спостерігається наявність незначної кількості КЦЛ. Це чітко видно в ІЧ-спектрах адсорбованого Py (при

шаром (амплітуда 10). У табл. 1 наведено структурно-адсорбційні характеристики для трьох зразків кислотно-модифікованих алюмосилікатів. Отримані відомості представлено на основі даних адсорбції азоту при 77 К.

Загальний аналіз ізотерм адсорбції-десорбції азоту зразками свідчить, що вони належать до сорбентів з неоднорідно-пористою

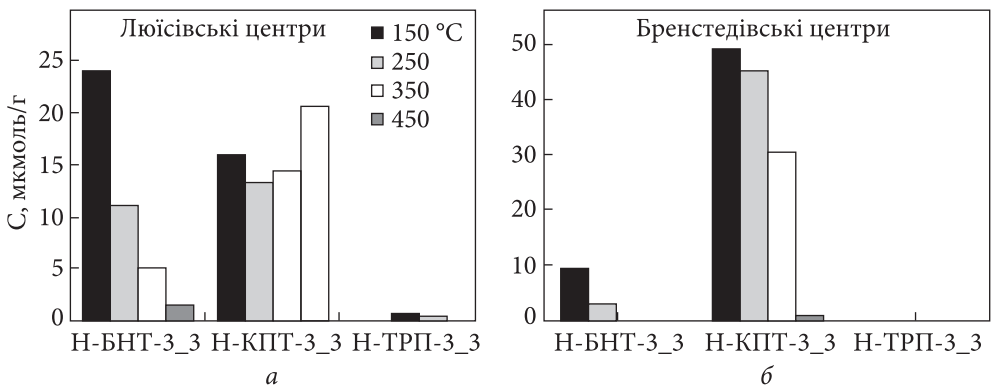


Рис. 2. Розподіл кислотних центрів Бренстеда та Льюїса на поверхні зразків каталізаторів

1445—1442 cm^{-1} та 1545 cm^{-1}), що відповідає адсорбції на КЦЛ та КЦБ і проявляється для зразків Н-БНТ-3_3 та Н-КПТ-3_3.

«Сила кислотного центру» характеризується температурою десорбції Ру: чим «сильніше» кислотний центр, тим міцніше Ру утримується на ньому за певної температури. Відомо, що активність та селективність подібних каталізаторів у реакціях різного типу визначається кислотністю і структурою пор.

Крім того, відмінність у каталітичній активності зразків пов'язана з неоднаковою доступністю цих центрів для дифузії вихідних реагентів [13].

Взаємодія гліцерину з ацетоном

Подібно до результатів, описаних у роботах [14, 15], у присутності досліджених нами каталізаторів основним продуктом (до 90 %) реакції гліцерину з ацетоном (рис. 3) є відповідний 1,3-діоксолан (так званий золькеталь, який використовують як добавку до моторного палива), тоді як виходить ізомерного 1,3-діоксану не перевищують 10 %.

Відомо, що процес подрібнення (диспергування) твердих тіл у подрібнювачах-активаторах приводить не тільки до зменшення розмірів частинки матеріалу, а й до глибоких фізико-хімічних перетворень, що зумовлюють підвищення реакційної здатності твердих речовин [16—19].

Як видно з табл. 2, подрібнення зразка Н-БНТ-3_3 із середнім діаметром частинок $d_{\text{ср.}} \leq 1,5$ мм незалежно від тривалості (τ) подрібнення не приводить до зміни його каталітичної активності — початкова швидкість убутку гліцерину (W^0) та його конверсія ($Z_{\text{гл}}$) практично зіставні з цими характеристиками для вихідного зразка. При подрібненні суспензії зразка Н-БНТ-3_3 у гліцерині, також не спостерігається зміни величини W^0 , а величина $Z_{\text{гл}}$ зменшується на 5 %.

У випадку зразків Н-КПТ-3_3 і Н-ТРП-3_3 величини W^0 зростають вдвічі після перших 10 хв обробки, а величина $Z_{\text{гл}}$ збільшується на 19 % у присутності зразка Н-КПТ-3_3 та на 7 % у присутності зразка Н-ТРП-3_3. Ще додаткові 10 хв подрібнення практично не приводять до змін каталітичної активності. Спільне подрібнення зразка Н-КПТ-3_3 з гліцеином також не сприяє зміні величини W^0 , а величина $Z_{\text{гл}}$ при цьому зменшується на 6 %.

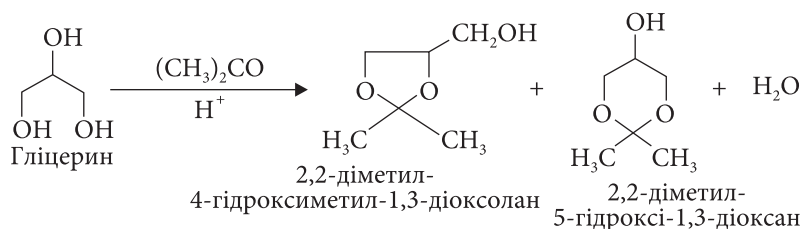


Рис. 3. Схема реакції гліцерину з ацетоном

Незважаючи на відсутність змін у величинах W^0 та $Z_{\text{гт}}$ при подрібненні зразків на основі БНТ, такі катализатори набагато активніші за аналогічні зразки на основі КПТ. Відсутність змін у величинах W^0 та $Z_{\text{гт}}$ при подрібненні Н-БНТ-3_3, імовірно, зумовлена збереженням вихідної шаруватої структури навіть після 20 хв подрібнення. Також можливо, що відбуваються незначні зміни катализатора, як у його хімічному та фазовому складі, так і у ступені його кристалічності. Водночас у цеолітах, що містять переважно кліноптилолітову фазу, згідно з даними [20], механічна активація приводить до збільшення концентрації цієї фази. Про це також зазначають автори роботи [21].

Виявлено, що концентрація нітратної кислоти (C_{HNO_3}) більшою мірою, ніж тривалість обробки природного (вихідного) алюмосилікату, впливає на активність відповідних зразків. Так, при модифікації нітратною кислотою природної глини Даш-Сахалінського родовища, що містить 95 % монтморилоніту (аналог бентоніту), величина C_{HNO_3} впливає на величину $Z_{\text{гт}}$. Зі збільшенням C_{HNO_3} , конверсія гліцерину зростає, але при $C_{\text{HNO}_3} > 1$ моль/л цей вплив стає незначним. Автори [21] також вказують, що зі збільшенням C_{HNO_3} до 1 моль/л кількість та сила БКЦ зростають. Подальше збільшення C_{HNO_3} приводить до зниження кількості та сили КЦ, що пояснюється вимиванням іонів алюмінію з кристалічної ґратки. Характер зміни сили та кількості КЦ узгоджується із змінами величин $Z_{\text{гт}}$. Показано, що зі збільшенням як сили, так і числа КЦ величина $Z_{\text{гт}}$ зростає лінійно.

Зразок Н-БНТ-3_3 проявляє практично таку саму каталітичну активність як сульфокатіоніт КУ-2 (табл. 3), а конверсія гліцерину сягає ~90 %. Зі збільшенням кількості катализатора через 15 хв досягається рівновага, тоді як для зразків Н-БНТ-1_1 та Н-БНТ-3_1 реакція завершується через 30 та 60 хв відповідно. Саме тому величини W^0 та $Z_{\text{гт}}$ у присутності цих зразків є набагато нижчими.

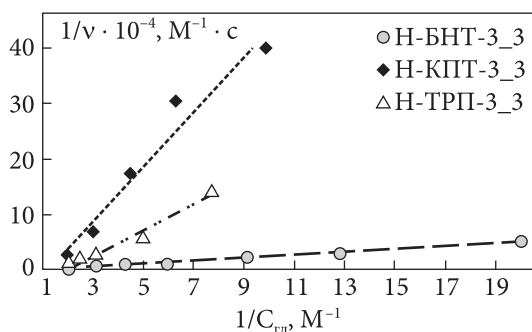
Що стосується зразків Н-ТРП-3_3 та Н-КПТ-3_3, рівновага досягається через 60 хв (0,25 мас.% катализатора від маси реакційної суміші) та у присутності останнього зі збільшенням його кількості величини W^0 та

Т а б л и ц я 2

Вплив тривалості (τ) подрібнення зразків катализаторів на їх активність в реакції гліцерину з ацетоном (45 °С; гліцерин:ацетон = 1:25; $M_{\text{кат.}} = 2$ мас.%)

τ , хв	Н-БНТ-3_3		Н-КПТ-3_3		Н-ТРП-3_3	
	$Z_{\text{гт}}$, %	$W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	$Z_{\text{гт}}$, %	$W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	$Z_{\text{гт}}$, %	$W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с
0	93	5,1	72	0,8	86	2,2
10	92	5,4	91	1,9	93	4,7
20	93	5,4	91	2,0	93	4,3

Рис. 4. Приклади залежності в координатах Лайнвівера—Берка початкової швидкості реакції гліцерину з ацетоном від концентрації гліцерину



$Z_{глі}$ зростають, тоді як для зразка Н-ТРП-3_3 змін не спостерігається. В цих умовах (0,25 мас.% каталізатора) зразок Н-КПТ-3_3 проявляє більшу каталітичну активність, ніж зразок Н-ТРП-3_3, але при значно меншій кількості останній є більш активним.

Ми виявили, що в присутності зразка Н-БНТ-3_3 концентраційний порядок реакції за гліцерином ($n_{глі}$) є першим, але в разі Н-КПТ-3_3 $n_{глі} = 2$. Кінетика реакції гліцерину з ацетоном задовільно описується моделлю Міхаеліса—Ментен (рис. 4). Рівність величин констант Міхаеліса K_M (табл. 4) для зразків Н-БНТ-3_3 та Н-КПТ-3_3, можливо, пов'язана з тим, що для цих каталізаторів утворення комплексу гліцерину з каталізатором відбувається з однаковою швидкістю, але потім у випадку Н-БНТ-3_3 цей комплекс розпадається до продукту реакції та вихідного Н-БНТ-3_3, тоді як у випадку зразка Н-КПТ-3_3 такий комплекс реагує з другою молекулою гліцерину, утворюючи продукт реакції та комплекс $[Н-КПТ-3_3] \cdot Гл$.

У присутності зразка Н-ТРП-3_3 величина K_M менша порівняно зі зразками Н-КПТ-3_3 та Н-БНТ-3_3. Однак, для зразків Н-ТРП-3_3 та

Т а б л и ц я 3

**Каталітичні властивості кислотного-модифікованих зразків
Н-КПТ, Н-ТРП та Н-БНТ(45 °С; $\tau = 2$ год; гліцерин:ацетон = 1:25)**

Зразок	Час досягнення рівноваги *, хв	$M_{кат.} 0,07$ мас.%		$M_{кат.} 0,25$ мас.%	
		$Z_{глі}, \%$	$W^0 \cdot 10^4, \text{моль/л} \cdot \text{с}$	$Z_{глі}, \%$	$W^0 \cdot 10^4, \text{моль/л} \cdot \text{с}$
Н-КПТ-3_3	—/60	2	0,02	58	0,4
Н-ТРП-3_3	90/60	24	0,2	27	0,3
Н-БНТ-3_3	30/15	78	1,5	85	2,2
Н-БНТ-1_1	60/30	62	1,1	79	1,3
Н-БНТ-3_1	90/60	26	0,2	57	0,4
КУ-2	60/15	90	1,7	90	2,7

* Чисельник — 0,07 мас.% каталізатора, знаменник — 0,25 мас.% каталізатора.

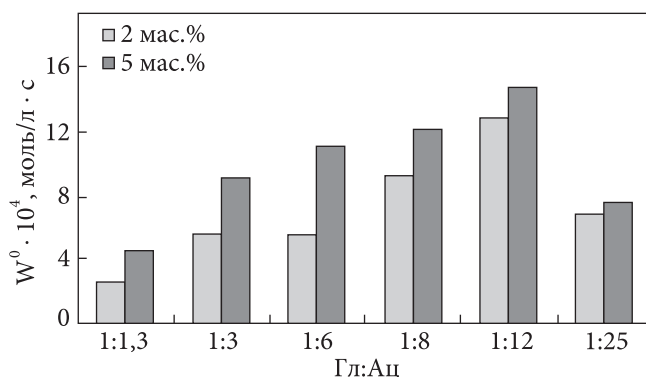


Рис. 5. Вплив надлишку ацетону на швидкість реакції з гліцерином у присутності зразка Н-БНТ-3_3

Н-КПТ-3_3 величини V_{\max} значно менші, ніж для зразка Н-БНТ-3_3. У присутності КУ-2 концентраційний порядок реакції за гліцерином, як у випадку Н-БНТ-3_3, дорівнює одиниці. Максимальна швидкість у присутності КУ-2 помітно вища, ніж для зразків Н-КПТ-3_3 та Н-ТРП-3_3 і практично порівнянна для Н-БНТ-3_3. Отже, можна вважати, що зразок Н-БНТ-3_3 проявляє каталітичну активність, подібну з сульфокатіонітом КУ-2.

Виявлено, що зі збільшенням надлишку ацетону (рис. 5) величина W^0 зростає, але при значному надлишку ацетону швидкість реакції помітно знижується, що, найімовірніше, зумовлено отруєнням поверхні катализатора ацетоном. Однак цей ефект не позначається на величині $Z_{\text{гл}}$. За 5 год, незалежно від кількості зразка Н-БНТ-3_3, величина $Z_{\text{гл}}$ плавно зростає зі збільшенням молярного співвідношення від 49 до 84 % відповідно.

Наприклад, було виявлено, що зразки на основі Н-КПТ ($d_{\text{ср.}} = 1,5$ мм), які різняться часом обробки нітратною кислотою, в ході реакції отруюються повільно та практично не знижують свою активність за 6 і більше циклів роботи, а зразок Н-КПТ-3_3 є активним (рис. 6).

Вплив тривалості кислотної модифікації (τ_{H}) зразків КПТ, по-різному позначається (або не позначається) на їх активності, залежно від розміру частинок. Так, для Н-КПТ ($d_{\text{ср.}} = 1,5$ мм) залежність величин $Z_{\text{гл}}$ від τ_{H} екстремальна, тобто спостерігається мінімум $Z_{\text{гл}}$ зі збільшенням часу кислотної модифікації. Однак у випадку зразка Н-КПТ меншого діаметра ($d_{\text{ср.}} = 0,75$ мм) вплив величини τ_{H} мало позначається на активності катализатора.

Т а б л и ц я 4

Константи Міхаеліса та максимальні швидкості реакції гліцерину з ацетоном

Зразок катализатора	K_M	V_{\max}	Зразок катализатора	K_M	V_{\max}
Н-БНТ-3_3	0,84	3,13	Н-ТРП-3_3	0,53	0,23
Н-КПТ-3_3	0,81	0,16	КУ-2	0,92	3,52

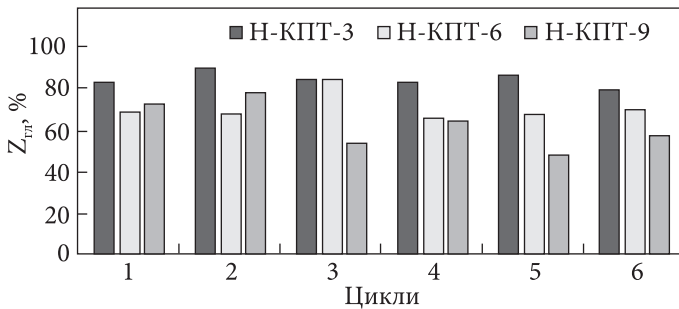


Рис. 6. Залежність конверсії гліцерину від числа циклів взаємодії з ацетоном у присутності Н-КПТ, модифікованого HNO_3 впродовж: 3 год (Н-КПТ-3), 6 год (Н-КПТ-6) та 9 год (Н-КПТ-9) (45°C ; гліцерин:ацетон = 1:25; $M_{\text{кат.}} = 0,6$ мас.%).

Внаслідок неоднорідно пористої структури зразків Н-КПТ досить складно простежити вплив тих чи інших факторів на їх каталітичні властивості. Порівнюючи зразки ($\tau_{\text{H}} = 3$ год), які різняться величиною $d_{\text{ср.}}$ та умовами приготування, можна зазначити, що активність зразків Н-КПТ з більшим діаметром частинок помітно вища, ніж зразків з меншим діаметром частинок. При цьому величина $Z_{\text{гр}} = 70\%$. Водночас зразки з $d_{\text{ср.}} = 0,05$ мм, але отримані різними способами, практично не відрізняються один від одного за своїми властивостями і величина $Z_{\text{гр}} = 50\%$. Однак для зразків Н-КПТ-1_3 спостерігається протилежна картина — зразок з $d_{\text{ср.}} = 0,75$ мм проявив більшу активність порівняно зі зразками з більшим діаметром частинок, а зразки, що значно різняться за розмірами частинок (0,05 мм та 1,5 мм) і способом їх отримання, виявилися близькими за своєю активністю.

Каталізатори на основі Н-БНТ також не знижують свою активність за 6—7 циклів роботи і незалежно від часу модифікації (1 або 3 год, $C_{\text{HNO}_3} = 1$ моль/л), величини $Z_{\text{гр}}$ майже однакові — близько 90 %. Величина W^0 у присутності зразків Н-БНТ-3 мало змінюється за 4 цикли роботи. При цьому, якщо залишити реакційну суміш з каталізатором на 24 год за кімнатної температури, величина $Z_{\text{гр}}$ сягає практично 100 %. Сульфокатіоніт КУ-2 у процесі реакції також отруєється повільно. Конверсії гліцерину, як у випадку Н-БНТ-3 (2 мас.%), так і для КУ-2 (0,033 мас.%) досягають 90 %, а величини W^0 протягом 4—5 циклів роботи практично однакові, і лише на 6—7 циклі в присутності зразків Н-БНТ швидкість реакції падає в 3—4 рази.

Модифікація природних алюмосилікатів нітратною кислотою різної концентрації протягом однакового часу приводить до зміни рН водної суспензії (так званої «кислотності») зразків Н-КПТ та практично не змінюється у зразків Н-БНТ. Однак це практично не впливає на каталітичну

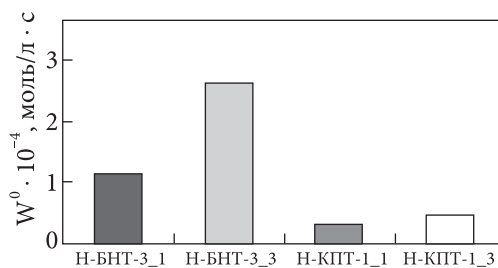


Рис. 7. Вплив концентрації нітратної кислоти на активність каталізаторів (45 °С; $\tau = 2$ год; гліцерин:ацетон = 1:25, $M_{\text{кат.}} = 0,5$ мас.%)

БНТ є чутливим до умов кислотної модифікації, хоча це мало позначається на величинах рН водної суспензії зразків.

За величинами $Z_{\text{гл}}$, зразок Н-БНТ-3_3 виявився набагато активнішим за зразки Н-КПТ-3_3 та Н-ТРП-3_3. У свою чергу, зразок Н-ТРП-3_3 активніший, ніж Н-КПТ-3_3. Зі збільшенням кількості каталізатора ($M_{\text{кат.}}$) величина $Z_{\text{гл}}$ зростає, досягаючи постійного значення (>90 %), і в разі великої кількості $M_{\text{кат.}}$ різниця в конверсії зменшується (рис. 8). Зразок Н-БНТ-3_3 проявляє практично таку саму каталітичну активність, як і КУ-2. Рівновага досягається через 15—30 хв залежно від кількості каталізатора. Зразки Н-Вент-1_1 та Н-Вент-3_1 виявилися менш активними — величини $Z_{\text{гл}}$ становлять 79 та 59 % відповідно, а швидкості W^0 у 2 та в 6 разів менші, ніж у присутності зразка Н-БНТ-3_3 ($M_{\text{кат.}} = 0,25$ мас.%). Однак при менших кількостях ($M_{\text{кат.}} = 0,065$ — $0,25$ мас.%) каталізатора Н-БНТ-1_1 величини $Z_{\text{гл}}$ на 22 %, а W^0 в 3,5 раза більші, ніж у присутності зразка Н-БНТ-3_1. Вод-

активність Н-КПТ, тоді як БНТ, модифікований нітратною кислотою ($C_{\text{HNO}_3} = 3$ моль/л) впродовж 3 год, є більш активним (рис. 7). Цікаво, що модифікація КПТ нітратною кислотою різної концентрації та протягом різного часу також не приводить до зміни його активності. Водночас для БНТ спостерігається протилежна картина. Тобто, можна зробити висновок, що природний

Т а б л и ц я 5

Величини конверсії та початкової швидкості убитку гліцерину (45 °С; $\tau = 2$ год; гліцерин:ацетон = 1:25)

$M_{\text{кат.}}$, мас.%	Н-БНТ-1_1, рН* = 4,0		Н-КПТ-1_1, рН* = 3,15	
	$W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	$Z_{\text{гл}}$, %	$W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	$Z_{\text{гл}}$, %
0	0,038	6	0,038	6
0,065	1,15	62	0,067	8
0,13	1,38	75	0,15	21
0,25	1,33	79	0,23	46
0,5	1,95	87	0,31	44
1	2,16	89	0,44	60
2	2,42	91	0,87	78

* рН водної суспензії зразка каталізатора.

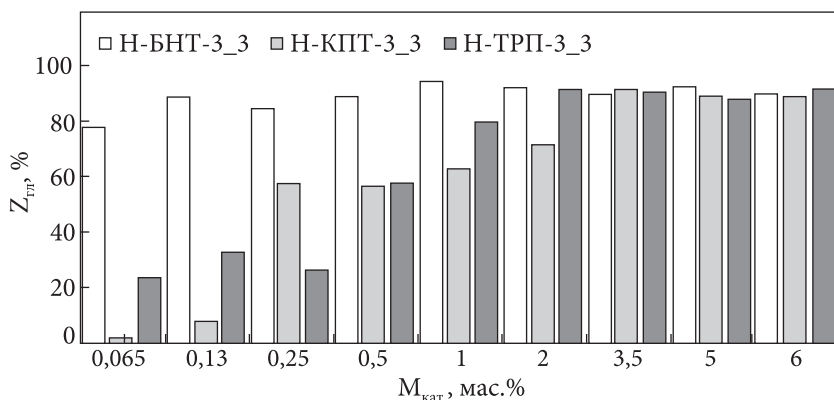


Рис. 8. Вплив кількості каталізатора на конверсію гліцерину (45 °С; $\tau = 2$ год; гліцерин:ацетон = 1:25; $d_{\text{ср}} = 1,5$ мм)

ночас при більших кількостях каталізатора різниці між цими величинами практично немає. Для зразків на основі Н-КПТ, зокрема для Н-КПТ-1_3, тільки при його менших кількостях величини $Z_{\text{гл}}$ на 48 % (а величини W^0 в 7,5 раза) більші, ніж у присутності зразка Н-КПТ-3_3. Проте з подальшим збільшенням кількості каталізатора, величини $Z_{\text{гл}}$ та W^0 є вищими в присутності зразка Н-КПТ-3_3. У випадку Н-БНТ-1_1 та Н-КПТ-1_1 зростання W^0 та конверсії гліцерину різні за характером. Так, при кількості каталізатора 0,065—0,13 мас.% ці величини збільшуються майже в 1,5 раза для Н-БНТ та в 2—3 рази для Н-КПТ (табл. 5).

Як видно, подальше збільшення величини $M_{\text{кат}}$ (0,13—0,25 мас.%) не приводить до значної зміни величин $Z_{\text{гл}}$ та W^0 у присутності зразків Н-БНТ, але сприяє різкому зростанню величин $Z_{\text{гл}}$ у випадку зразків Н-КПТ. Уже при більших кількостях каталізатора у випадку зразків Н-БНТ величини W^0 та $Z_{\text{гл}}$ практично досягають постійного значення, а у випадку Н-КПТ — продовжують зростати.

Слід зазначити, що між початковими швидкостями убутку гліцерину та його конверсією спостерігається тісний зв'язок ($0,94 > R > 0,93$), що характерно для досліджених зразків каталізаторів. Незважаючи на відмінності за складом та структурою, ці каталізатори можна зіставити в один ряд, розділивши на дві групи: менш активні та більш активні.

Взаємодія гліцерину з формальдегідом та бензальдегідом

При взаємодії гліцерину з альдегідами утворюються (подібно до схеми на рис. 3) ізомерні циклічні ацетали та домінуючим продуктом, як правило, є відповідний п'ятичленний 4-гідроксиметил-1,3-діоксолан (3) (рис. 9а).

У випадках подвійного (і більше) надлишку альдегіду та на глибоких (>50 %) стадіях перетворень гліцерину в реакційній суміші накопичуються біс-продукти (5—7) «зшивання» сполук 3 та 4 (рис. 9б) відповідними альдегідами [15, 22]. У випадку формальдегіду (ФА, R = H) співвідношення ізомерних формалей 5—7 становить 1(5):3(6):2(7).

У реакції гліцерину з 30 %-м водним розчином ФА в присутності зразка Н-КПТ-3_3 (10 % від маси реакційної суміші) при значному надлишку гліцерину величина W^0 помітно зменшується і реакція практично припиняється. Слід зазначити також, що реакція не перебігає в розчинах ДМСО і ДМФА та при збільшенні кількості каталізатора в 4—8 разів.

У присутності КУ-2 величина $W_{\text{ФА}}^0$ (рис. 10) також менша у випадку більшого надлишку гліцерину, тоді як цей фактор мало впливає на величину $Z_{\text{ФА}}$, яка досягає понад 80 %. З іншого боку, при практично еквімолярному співвідношенні гліцерин:ФА (1:1,1) можна вивчати кінетику реакції в присутності досліджуваних зразків каталізаторів. Спад швидкості реакції при значному надлишку гліцерину можна пояснити блокуванням останнім активних центрів каталізатора — сульфогрупи катіоніту КУ-2 утворюють міцні Н-зв'язки з НО-групами молекул гліцерину, які зв'язуються з поверхнею каталізатора, «блокуючи» тим самим підхід молекули ФА до кислотних центрів. Загалом, порівнюючи величини W^0 та $Z_{\text{ФА}}$, зумовлені природою та умовами приготування досліджених зразків, їх каталітичну активність у реакції гліцерину з водним розчином ФА можна представити таким рядом: КУ-2 >> Н-БТН > Н-КПТ > Н-ТПП. Зазначимо також, що модель Міхаеліса—Ментен реалізується і в цьому випадку. Аналогічно реакції гліцерину з ацетоном величини K_M у присутності зразків Н-БТН-3_3 та Н-КПТ-3_3 (7,7

Т а б л и ц я 6

Залежність конверсії гліцерину ($Z_{\text{гл}}$, %) та початкової швидкості (W^0 , моль/л · с) його убутку в реакції з бензальдегідом від кількості каталізатора ($M_{\text{кат.}}$, мас.%) (80 °С; гліцерин:БА = 1:2; $C_{\text{гл}}$ = 1 моль/л; τ = 2 год; $d_{\text{ср.}}$ = 1,5 мм)

Н-БНТ-3_3, рН* = 3,70			Н-КПТ-3_3, рН* = 3,40			Н-ТПП-3_3, рН* = 3,55		
$M_{\text{кат.}}$	$Z_{\text{гл}}$	$W^0 \cdot 10^4$	$M_{\text{кат.}}$	$Z_{\text{гл}}$	$W^0 \cdot 10^4$	$M_{\text{кат.}}$	$Z_{\text{гл}}$	$W^0 \cdot 10^4$
0,13	35	3,2	1	49	0,9	1	23	1,6
0,25	51	3,7	2	50	1,0	2	33	2,2
0,5	63	3,8	3,5	65	2,0	3,5	65	3,4
1	62	8,0	5	65	2,4	5	63	4,3
2	59	8,8	10	67	4,5	10	61	4,8
5	60	9,2	—	—	—	—	—	—
10	61	8,5	—	—	—	—	—	—

* рН водної суспензії зразка каталізатора.

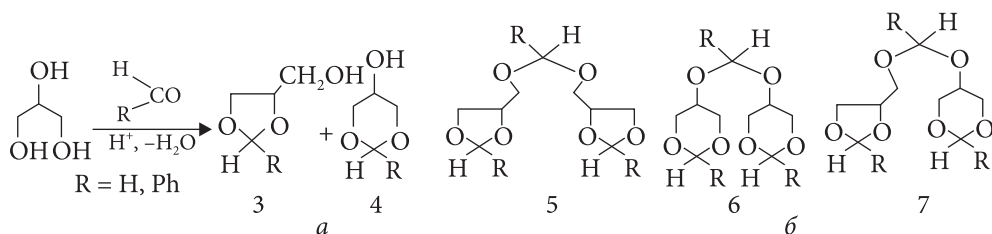
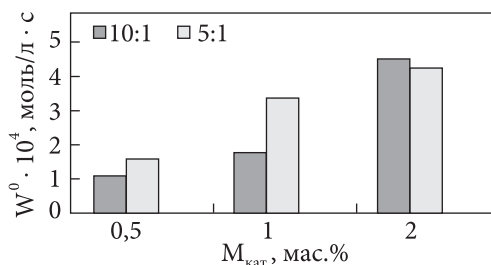


Рис. 9. Продукти реакції гліцерину з альдегідами в разі невеликого надлишку альдегіду (а) і продукти реакції в разі подвійного і більше надлишку альдегіду (б)

Рис. 10. Залежність початкової швидкості убитку формальдегіду від молярного співвідношення гліцерин:ФА у присутності катіоніту КУ-2 (70 °С; 2 год)



та 6,1 відповідно) практично порівнянні, тоді як величини V_{\max} (0,38 та 0,06 відповідно) помітно вищі в разі зразка Н-БТН-3_3.

Кінетика реакції гліцерину з БА також задовільно описується моделлю Міхаеліса—Ментен. Як і в реакції з ацетоном у присутності зразка Н-БНТ-3_3 величина $V_{\max} = 7,3$ більша, ніж у присутності Н-КПТ-3_3 та Н-ТРП-3_3 (3,2 та 4,7 відповідно). При цьому величини K_M практично подібні між собою (1,1; 1,7 та 1,4 відповідно), що, можливо, пов'язано з близькою «енергетикою» утворення проміжних комплексів БА з такими каталізаторами та подальшою взаємодією цих комплексів з гліцерином.

Ми виявили також, що в присутності зразка Н-БНТ-3_3 із зростанням температури величина $Z_{глі}$ практично не змінюється і за температур 45 °С, 60 °С та 80 °С вона становить 55; 61 та 60 % відповідно. При цьому величина W^0 зростає більш ніж у 10 разів та в міру збільшення температури становить 0,7; 3,3 та 9,2 відповідно.

З табл. 6 видно, що при збільшенні кількості каталізатора вдвічі величини $Z_{глі}$ зростають на 10—16 % у присутності всіх трьох зразків. Водночас подальше збільшення кількості каталізатора не приводить до помітних змін величини $Z_{глі}$, яка залишається практично постійною, а величина W^0 із зростанням кількості зразків Н-ТРП та Н-КПТ підвищується монотонно та проходить через максимум у випадку зразка Н-БНТ.

Більш наочно викладене вище представлено на рис. 11, згідно з яким залежність величини W^0 від кількості зразка Н-БТН-3_3 є поліноміналь-

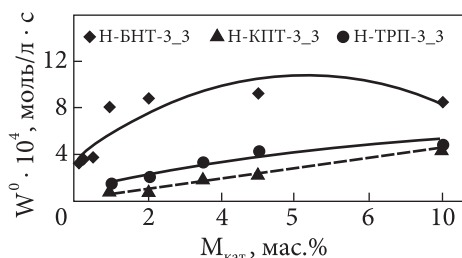


Рис. 11. Вплив кількості каталізатора на початкову швидкість убутку гліцерину в реакції з бензальдегідом

та КУ-2. При цьому рівновага досягається через 5 хв і впродовж 2 год концентрації гліцерину та БА не змінюються.

Зазначимо також, що в присутності КУ-2 рівновага досягається тільки через 10 хв, внаслідок чого величини W^0 для гліцерину та БА стають у 1,5—2 рази вищими. При цьому, як очікувалося, величини $Z_{\text{гл}}$ і $Z_{\text{БА}}$, незалежно від характеру каталізатора, практично не змінюються і перебувають у межах 60—75 % та 30—36 % відповідно. У присутності зразків Н-БНТ-1_3 та Н-БНТ-3_3, незалежно від їх кількості, величини W^0 практично не змінюються (табл. 7). Протилежна картина спостерігається в присутності зразків Н-БНТ-1_1 та Н-БНТ-3_1 — із збільшенням їх кількості швидкість W^0 зростає майже в 3 рази та є практично порівнянною з величиною W^0 в присутності КУ-2. У свою чергу для зразків Н-БНТ-1_3 та Н-БНТ-3_3 при 5 мас.% та 10 мас.% величини W^0 подібні між собою, так само, як у випадку зразків Н-БНТ-1_1 та Н-БНТ-3_1. Що ж стосується зразків на основі КПТ та ТРП, то в цих умовах їх каталітична активність практично така сама, як і для сульфокатіоніту КУ-2. Таким чином у

ною ($R^2 = 0,94$), а в присутності зразків Н-КПТ-3_3 та Н-ТРП-3_3 — ступеневою ($R^2 = 0,96$) та лінійною ($R^2 = 0,99$) відповідно.

Вплив умов кислотної модифікації на каталітичну активність зразків Н-БНТ у реакції гліцерину з БА стає досить помітним (табл. 7) при порівнянні величин W^0 з активністю катіоніту КУ-2. Виявилось, що зразки Н-БНТ-1_3 та Н-БНТ-3_3 проявляють більшу активність, ніж Н-БНТ-1_1, Н-БНТ-3_1

Т а б л и ц я 7

Початкові швидкості убутку гліцерину в реакції з БА в присутності отриманих каталізаторів (80 °С; гліцерин:БА = 1:2; $C_{\text{гл}} = 0,5$ моль/л)

Каталізатор	Зразки		Каталізатор	Зразки	
	5 мас.%; $W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	10 мас.%; $W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с		5 мас.%; $W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с	10 мас.%; $W^0 \cdot 10^4$, моль/л · с
Н-БНТ-3_3	6,3	6,3	КУ-2	3,1	3,1
Н-БНТ-1_3	5,0	6,5	Н-КПТ-3_3	—	2,0
Н-БНТ-1_1	1,1	2,6	Н-ТРП-3_3	—	3,1
Н-БНТ-3_1	1,3	2,9			

зазначених у табл. 7 умовах за величинами W^0 досліджувані зразки можна розташувати в такий ряд каталітичної активності: Н-БНТ-3_3 \geq Н-БНТ-1_3 > КУ-2 \geq Н-БНТ-3_1 \approx Н-БНТ-1_1 \approx Н-ТРП-3_3 > Н-КПТ-3_3.

Аналогічна тенденція спостерігається для експериментально визначених у рамках моделі Міхаеліса—Ментен величин V_{\max} — зразки можна розташувати в такий ряд: Н-БНТ-3_3 > КУ-2 > Н-ТРП-3_3 > Н-КПТ-3_3.

Отже, на наш погляд, отриманні результати дають об'єктивні підстави для створення перспективних ефективних каталізаторів на основі кислотно-модифікованих природних алюмосилікатів з вітчизняних родовищ для переробки (утилізації) гліцерину. По суті, зараз ми перебуваємо лише на початку шляху, досліджуючи фактори, які визначають каталітичні властивості зразків кислотно-модифікованих природних алюмосилікатів, зумовлені як їх складом та структурою, так і реакційною здатністю відповідних карбонільних сполук-партнерів гліцерину, і які впливають не тільки на швидкість каталітичного процесу, а й його глибину та селективність. Так, при утворенні ацеталів БА та ФА на глибоких (>50 %) стадіях перетворення гліцерину в реакційній суміші накопичуються біс-продукти «зшивання» перших відповідними альдегідами.

З метою лабораторного «масштабування» отриманих результатів у присутності найбільш активних зразків Н-БНТ, Н-КПТ та Н-ТРП нами напрацьовано 10 дослідних зразків (по 200 г кожного) продуктів взаємодії гліцерину з ацетоном, БА та ФА, які пройшли випробування як добавки до дизельного пального («літне») на підприємстві ТОВ «Рітейл Юрейн» (м. Одеса). Виявлено, що з десяти сумішей вихідного дизельного пального з випробовуваними добавками в чотирьох випадках густина пального за температури 15 °С та його гранична температура фільтрування відповідають марці дизельного пального «зимове».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy*. 2010. Vol. 87, No. 4. P. 1083—1095.
2. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., Far M.K., Javani A. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102, No. 2. P. 461—468.
3. Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W. et al. Biodiesel production by a mixture of *Candida rugosa* and *Rhizopus oryzae* lipases using a supercritical carbon dioxide process. *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102, No. 2. P. 2105—2108.
4. Olutoye M.A., Hameed B.H. Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable $Mg_{1-x}Zn_{1+x}O_2$ catalyst. *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102, No. 4. P. 3819—3826.
5. Лядов А.С., Хаджиев С.Н. Биоглицерин — альтернативное сырье для основного органического синтеза. *ЖПХ*. 2017. Т. 90, № 11. С. 1417—1427.

6. Silva P.H.R., Gonzalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101, No. 15. P. 6225—6229.
7. Torres M.D., Jimenezos G., Mayoral J.A., Pires E., M. de los Santos. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends. *Fuel.* 2012. Vol. 94. P. 614—616.
8. Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catal. Today.* 2005. Vol. 106. P. 190—192.
9. Сиггиа С., Хана Дж.Г. *Количественный органический синтез по функциональным группам.* Москва, 1983. 672 с.
10. Mörsel J.-Th, R. Heyer. A colorimetric method for the determination of glycerides. *Die Nahrung.* 1990. Vol. 34, No. 3. P. 287—288.
11. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Киосе Т.А. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом. *Вісник ОНУ. Сер. Хімія.* 2010. Т. 15, № 3. С. 85—91.
12. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M. Solid-state catalysts based on bentonites and Pd(II)-Cu(II) complexes for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Solid State Phenomena.* 2013. Vol. 200. P. 299—304.
13. Байбуртли А.В., Раскальдина Г.З., Злотский С.С. Синтез простых эфиров и циклических ацеталей в присутствии цеолита CBV-720. *ЖПХ.* 2017. Т. 90, № 7. С. 886—889.
14. Oger N., Lin Y.F., Le E. et al. Grogneac Graphene-promoted acetalisation of glycerol under acid-free conditions. *Green Chem.* 2016. Vol. 18. P. 1531—1537.
15. Deutsch J., Martin A., Lieske H. Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals. *J. Catal.* 2007. Vol. 245. P. 428—435.
16. Петерс К. Механохимические реакции В кн.: *Труды Европейского совещания по измельчению.* Москва, 1966. С. 80—103.
17. Ходаков Г.С. *Физика измельчения.* Москва: Наука, 1972. 380 с.
18. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах. *Кинетика и катализ.* 1972. Т. 13, №. 6. С. 1411—1421.
19. Аввакумов Е.Г. *Механические методы активации химических процессов.* Новосибирск, 1979. 254 с.
20. Дабижа О.Н., Хатькова О.Н., Дербенева Е.В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов. *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12, № 6. С. 860—866.
21. *Наука, промышленность, оборона: труды XVII Всерос. науч-техн. конф.:* в 4 т. Коллектив авторов под ред. С.Д. Саленко. Новосибирск, 2016. Т. 3. С. 248—252.
22. Chen L., Nohair B., Kaliaguine S. Glycerol acetalization with formaldehyde using water-tolerant solid acids. *Appl. Catal. A.* 2016. Vol. 509, No. 5. P. 143—152.