

ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΓΛΥΚΕΡΙΝΗΣ ΠΡΟΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΧΗΜΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ: ΥΔΡΟΓΟΝΟΛΥΣΗ ΠΡΟΣ 1,2-ΠΡΟΠΑΝΟΔΙΟΛΗ

Ε.Σ. Βασιλειάδου, Α.Α. Λεμονίδου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, 54006 Θεσσαλονίκη

Ε. Ηρακλέους

Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών,
Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή του βιοντήζελ και η τάση αύξησής της τα επόμενα χρόνια έφερε στο προσκήνιο την ανάγκη μείωσης του κόστους παραγωγής και αξιοποίησης της γλυκερίνης, η οποία αποτελεί το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας. Η εργασία που ακολουθεί μελετά την υδρογονόλυση της γλυκερίνης προς 1,2-προπανοδιόλη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα παρουσία υδρογόνου και στηριγμένων μεταλλικών καταλυτών. Για την παραπάνω καταλυτική αντίδραση εξετάζονται η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων, καθώς και η καταλυτική συμπεριφορά παρουσία στηριζόμενων καταλυτών ρουθηνίου. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση των καταλυτικών φορέων και των πρόδρομων ενώσεων του μετάλλου που χρησιμοποιείται. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η υδρογονόλυση της γλυκερίνης είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία προς παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Ο φορέας και ιδιαίτερα οι όξινες ιδιότητες που προσδίδει στο καταλυτικό υλικό βρέθηκαν να επηρεάζουν τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, 1,2-προπανοδιόλη.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή του βιοντήζελ ακολουθεί μια γοργά ανοδική πορεία, με την παγκόσμια ζήτηση σε βιοκαυσίμα να προβλέπεται να φτάνει τους 98 εκ. τόνους το 2011 με ετήσιο ρυθμό αύξησης 20% [1]. Η γλυκερίνη, ως το κύριο παραπροϊόν της παραγωγής βιοντήζελ, αναμένεται να ακολουθήσει την ίδια πορεία με αποτέλεσμα την υπερπροσφορά της στην αγορά και κατ' επέκταση τη μείωση της τιμής της. Η έρευνα προς νέες χρήσεις και εφαρμογές της γλυκερίνης μπορεί να μειώσει το συνολικό κόστος παραγωγής του βιοντήζελ, διευκολύνοντας έτσι τη διείσδυσή του στον τομέα των καυσίμων.

Η καταλυτική διεργασία υδρογονόλυσης της γλυκερίνης είναι μια καινοτόμος μέθοδος για την παραγωγή 1,2-προπανοδιόλης και 1,3-προπανοδιόλης, χημικές ύλες οι οποίες παράγονται συμβατικά από παράγωγα του πετρελαίου [2]. Η γλυκερίνη ως ανανεώσιμη και φτηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή των παραπάνω ενώσεων κάνει τη μέθοδο αυτή ιδιαίτερα ελκυστική. Η 1,2-προπανοδιόλη χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή πολυεστερικών ρητινών, υγρών καθαριστικών, φαρμακευτικών/καλλυντικών παρασκευασμάτων και αντιψυκτικών, ενώ η 1,3-προπανοδιόλη βρίσκεται εφαρμογές κυρίως στη βιομηχανία των πολυμερών [3].

Στην παρούσα εργασία μελετάται η υδρογονόλυση της γλυκερίνης παρουσία μεταλλικών καταλυτών Ru. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου, της θερμοκρασίας της αντίδρασης και της αρχικής συγκέντρωσης της γλυκερίνης σε υδατικό διάλυμα ως τροφοδοσία στην κατανομή των προϊόντων και την απόδοση της αντίδρασης. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση του φορέα (γ -Al₂O₃, SiO₂ και ZrO₂) και της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου (RuNO(NO₃)₃ και RuCl₃) στις ιδιότητες και την καταλυτική συμπεριφορά των υλικών στην παραπάνω αντίδραση.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευή καταλυτικών υλικών

Οι στηριζόμενοι καταλύτες Ru με περιεκτικότητα 5κ.β.% Ru παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ως καταλυτικοί φορείς χρησιμοποιήθηκαν τα εξής οξείδια: γ - Al_2O_3 ($S_{\text{BET}}=211\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), SiO_2 ($S_{\text{BET}}=106\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (Saint-Gobain NorPro) και ZrO_2 ($S_{\text{BET}}=88.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (Norton). Η μεταλλική φάση Ru εναποτέθηκε στους φορείς από υδατικά διαλύματα δύο πρόδρομων ενώσεων, $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ και $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$. Μετά τον εμποτισμό ο διαλύτης (νερό) απομακρύνθηκε με τοποθέτηση του δείγματος σε περιστροφικό εξατμιστήρα στους 80°C υπό κενό. Έπειτα το στερεό τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα στους 120°C για 17h και τέλος ακολούθησε πύρωση στους 500°C υπό ροή αέρα για 3h. Τα υλικά από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται ως: $\text{RuS}(\text{X})$, όπου S=υπόστρωμα και X=πρόδρομη ένωση.

Χαρακτηρισμός

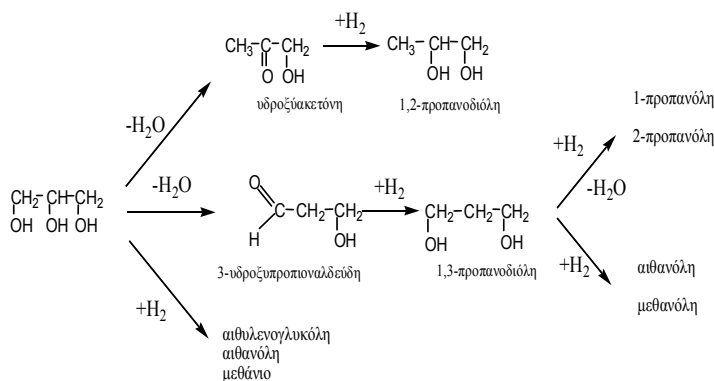
Ο προσδιορισμός της οξύτητας των υλικών έγινε με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH_3 . Οι συνθήκες των πειραμάτων αυτών ήταν οι εξής: προκατεργασία υπό ροή He $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ στους 250°C για 0,5h, ρόφηση 5% NH_3/He στους 100°C για 1h, έκπλυση υπό ροή He $30\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ για 2h και θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση NH_3 με αύξηση της θερμοκρασίας από 100 - 700°C με ρυθμό αύξησης $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Πειραματική διαδικασία

Η αντίδραση της υδρογονόλυσης της γλυκερίνης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης 450ml (Parr Instrument). Οι συνθήκες της αντίδρασης ήταν οι εξής: θερμοκρασία 240°C , πίεση υδρογόνου 80bar, χρόνος αντίδρασης 5h, βάρος καταλύτη/βάρος γλυκερίνης 0.0059 και σταθερός ρυθμός ανάδευσης 1000rpm. Η επίδραση της αρχικής πίεσης του υδρογόνου μελετήθηκε με μεταβολή της πίεσης από 20-80bar, ενώ η επίδραση της θερμοκρασίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών 180- 240°C τέλος, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της τροφοδοσίας σε υδατικό διάλυμα εξετάστηκε με διαλύματα συγκέντρωσης 10% κ.β. έως 100% κ.β. γλυκερίνη. Τα υγρά και αέρια προϊόντα αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία. Επιπλέον, τα υγρά προϊόντα προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η αντίδραση υδρογονόλυσης της γλυκερίνης έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή πληθώρας προϊόντων. Στο σχήμα 1 φαίνεται το προτεινόμενο από τη βιβλιογραφία [4] δίκτυο αντιδράσεων σύμφωνα με το οποίο τα προϊόντα παράγονται απ' ευθείας από τη γλυκερίνη μέσω της σχάσης δεσμών C-O (1,2-προπανοδιόλη-1,2-PDO και 1,3-προπανοδιόλη-1,3-PDO) και των δεσμών C-C (αιθυλενογλυκόλη-EG), καθώς και από περαιτέρω αντίδραση των 1,2-ή/και 1,3-προπανοδιολών προς δευτερογενή προϊόντα (1-, 2-προπανόλη, αιθανόλη, μεθανόλη, αέρια προϊόντα).



Σχήμα 1. Μηχανιστικό μοντέλο αντίδρασης υδρογονόλυσης της γλυκερίνης

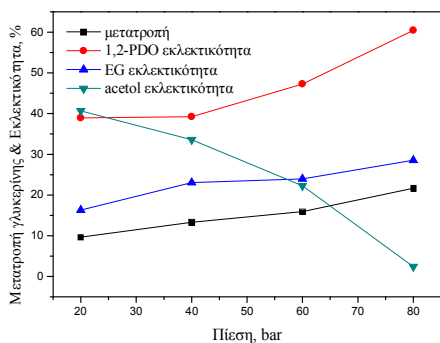
Πίνακας 1. Αποτελέσματα καταλυτικής υδρογονόλυσης της γλυκερίνης, $P_{H_2}=80\text{bar}$, $T=240^\circ\text{C}$

Καταλύτης	Μετατροπή, %	Εκλεκτικότητα, %						
		1,2- PDO	1,3- PDO	EG	Acetol	Προπανόλες	C ₁ -C ₂ αλκοόλες	C ₄ + προϊόντα
RuAl(Cl ₃)	69	37.9	0.7	10.4	2.5	45	0.3	3.2
RuAl(NO ₃)	26.7	39.7	0.4	14	7.4	16	1.5	8.5
RuSi(Cl ₃)	25.2	50.4	-	24	11	9	0.7	4.2
RuSi(NO ₃)	21.7	60.8	-	28.7	2.4	0	1.3	5.8
RuZr(NO ₃)	40.5	60.5	-	21.9	6.4	7.1	0.6	3.6

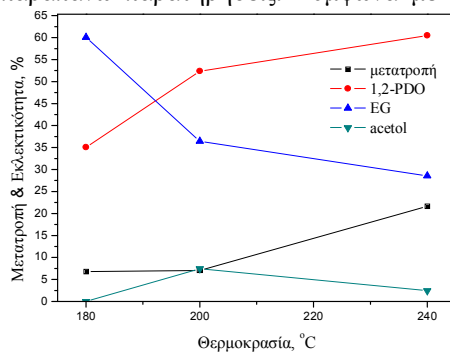
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδρογονόλυσης σε πίεση υδρογόνου 80 bar και θερμοκρασία 240°C συγκεντρώνονται στον πίνακα 1. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το κύριο προϊόν της αντίδρασης παρουσία καταλυτών Ru είναι η 1,2-προπανοδιόλη (επιθυμητό προϊόν), ενώ παράγεται και η 1,3-προπανοδιόλη με πολύ μικρότερη εκλεκτικότητα (<0.7%) παρουσία μόνο των καταλυτών Ru/γ-Al₂O₃. Εξαιρεση αποτελεί η περίπτωση του καταλύτη RuAl(Cl₃) όπου μέσω της δευτερεύουσας υδρογονόλυσης της 1,2-προπανοδιόλης κύριο προϊόν αποτελούν οι 1-, 2-προπανόλες. Επίσης, σημαντική είναι και η παραγωγή αιθυλενογλυκόλης, η οποία προέρχεται από την πρωτογενή σχάση των δεσμών C-C της γλυκερίνης. Τα αέρια προϊόντα παράγονται σε πολύ μικρές εκλεκτικότητες (<2%) και περιέχουν κυρίως CH₄ και CO₂. Η ενεργότητα των καταλυτών ακολουθεί την εξής σειρά: RuAl(Cl₃) > RuZr(NO₃) > RuAl(NO₃) > RuSi(Cl₃) > RuSi(NO₃), ενώ η εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, την 1,2-προπανοδιόλη, μειώνεται ως εξής: RuSi(NO₃) ≈ RuZr(NO₃) > RuSi(Cl₃) > RuAl(NO₃) > RuAl(Cl₃).

Επίδραση λειτουργικών παραμέτρων παρουσία του καταλύτη Ru/SiO₂

Η επίδραση της πίεσης του υδρογόνου στην αντίδραση υδρογονόλυσης της γλυκερίνης μελετήθηκε σε ένα εύρος πιέσεων 20-80bar σε σταθερή θερμοκρασία 240°C παρουσία του καταλύτη RuSi(NO₃). Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2, η αύξηση της πίεσης του υδρογόνου επηρεάζει θετικά τη μετατροπή της γλυκερίνης και την εκλεκτικότητα προς 1,2-προπανοδιόλη. Το βασικό παραπροϊόν της αντίδρασης, η αιθυλενογλυκόλη, αυξάνεται επίσης με αύξηση της πίεσης, αλλά σε μικρότερο βαθμό σε σχέση με το επιθυμητό προϊόν, την 1,2-προπανοδιόλη. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της πίεσης στην υδρογονόλυση ήταν αναμενόμενα, καθώς όπως φαίνεται στο μηχανιστικό σχήμα 1 η παρουσία του υδρογόνου επιδρά θετικά στην κινητική της αντίδρασης υδρογονόλυσης, αλλά και της αντίδρασης διάσπασης προς αιθυλενογλυκόλη. Η σημαντική μείωση που παρατηρείται στην εκλεκτικότητα του ενδιάμεσου προϊόντος, της υδροξυακετόνης (η εκλεκτικότητα μειώνεται από ~40% σε ~2.5%), με αύξηση της πίεσης από 20 σε 80bar επιβεβαιώνει τις παραπάνω παρατηρήσεις. Σύμφωνα με τον



Σχήμα 2. Επίδρασης της πίεσης H₂ στη μετατροπή της γλυκερίνης και την εκλεκτικότητα, $T=240^\circ\text{C}$, RuSi(NO₃)



Σχήμα 3. Επίδραση θερμοκρασίας στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα, $P_{H_2}=80\text{bar}$, RuSi(NO₃)

Miyazawa et al [5], η θετική επίδραση της πίεσης H₂ στην εκλεκτικότητα της 1,2-προπανοδιόλης σχετίζεται επίσης με την αύξηση των μεταλλικών θέσεων στην επιφάνεια του καταλύτη. Η οξειδωτική κατάσταση του επιφανειακού Ru φαίνεται να επηρεάζει τόσο την ενεργότητα και όσο και την εκλεκτικότητα των υπό μελέτη υλικών.

Η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας αντίδρασης μελετήθηκε σε σταθερές συνθήκες πίεσης υδρογόνου 80 bar παρουσία του καταλύτη RuSi(NO₃) σε μια θερμοκρασιακή περιοχή 180-240°C. Τα αποτελέσματα ως προς τη μετατροπή της γλυκερίνης και την εκλεκτικότητα προς 1,2-προπανοδιόλη, αιθυλενογλυκόλη και υδροξυακετόνη (ενδιάμεσο προϊόν) φαίνονται στο Σχήμα 3. Η μετατροπή της γλυκερίνης μέχρι τους 200°C παραμένει σχεδόν σταθερή (~7%) και αυξάνεται στους 240°C (~22%). Η εκλεκτικότητα στο κύριο προϊόν, 1,2-προπανοδιόλη, ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, ενώ αντίθετα η εκλεκτικότητα της αιθυλενογλυκόλης, η οποία αποτελεί προϊόν σχάσης των δεσμών C-C της γλυκερίνης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τη σχάση του δεσμού C-O σε σχέση με το δεσμό C-C, από τη σχάση του οποίου προκύπτει η αιθυλενογλυκόλη (C-C: ΔH^{f,298}=347kJ/mol, C-O: ΔH^{f,298}=358kJ/mol) [6]. Η υδροξυακετόνη, όπως φαίνεται και στο σχήμα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της σε θερμοκρασία 200°C και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 240°C, γεγονός που συνηγορεί στο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την υδρογονόλυση έναντι της σχάσης της γλυκερίνης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [7,8], περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας (>240°C) έχει ως αποτέλεσμα μείωση της εκλεκτικότητας προς 1,2-προπανοδιόλη λόγω δευτερογενούς υδρογονόλυσής της προς παραγωγή προπανολών.

Προκαταρκτικά πειράματα για την κατανόηση της επίδρασης της προσθήκης νερού στο αντιδρών μίγμα διεξήχθησαν με υδατικά διαλύματα 10 %κ.β. έως 100 κ.β.% γλυκερίνη στις βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (80 bar και 240°C) παρουσία του καταλύτη RuSi(Cl₃). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Όσον αφορά την ενεργότητα, η προσθήκη του νερού στο αντιδρών μίγμα προκαλεί σημαντικές αυξομειώσεις στην μετατροπή της γλυκερίνης, χωρίς να καταγράφεται κάποια σαφής τάση. Συγκρίνοντας για παράδειγμα τη μετατροπή της γλυκερίνης στην περίπτωση καθαρής γλυκερίνης ως τροφοδοσία και αραιού διαλύματός της (10 %κ.β. υδατικού διαλύματος γλυκερίνης) δεν παρατηρούμε σημαντική μεταβολή στη μετατροπή της γλυκερίνης. Αντίθετα, αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση του υδατικού διαλύματος 50 %κ.β. όπου η μετατροπή διπλασιάζεται σε σχέση με την τροφοδοσία καθαρής γλυκερίνης, παρουσιάζοντας μια μέγιστη τιμή της τάξης του ~40%. Η σύσταση του διαλύματος στην περίπτωση αυτή πλησιάζει την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα νερού για την αντίδραση αναμόρφωσης της γλυκερίνης [9]. Έτσι στις συνθήκες αυτές πιθανολογείται ότι, εκτός της αντίδρασης υδρογονόλυσης, λαμβάνει χώρα και αναμόρφωση της γλυκερίνης με αποτέλεσμα την παραγωγή επιπλέον ποσότητας H₂ και αύξησης της συνολικής μετατροπής της. Επιπλέον, η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στην περίπτωση αυτή επιφέρει αύξηση στην εκλεκτικότητα προς 1,2-προπανοδιόλη, αλλά και μικρή αύξηση στην εκλεκτικότητα της αιθυλενογλυκόλης. Όπως φαίνεται και από την επίδραση της πίεσης (Σχήμα 2), αύξηση της πίεσης του υδρογόνου συνεπάγεται αύξηση στην εκλεκτικότητα του επιθυμητού, αλλά και του κύριου παραπροϊόντος.

Πίνακας 2. Επίδραση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σε υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας

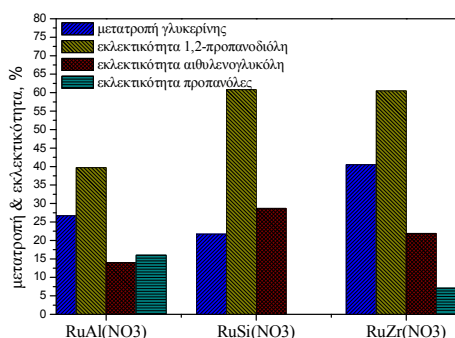
Γλυκερίνη (%κβ)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα 1,2-PDO (%)	Εκλεκτικότητα EG	Εκλεκτικότητα acetol	Εκλεκτικότητα C ₄₊
100	21.7	60.8	28.5	2.42	5.8
50	42.4	67.7	30.5	0	1,3
10	18	74.7	23	0	0

Η εκλεκτικότητα της 1,2-προπανοδιόλης παρουσιάζει γενικά αυξητική τάση με την προσθήκη νερού, πράγμα που οφείλεται στον περιορισμό των αντιδράσεων διάσπασης και πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα όταν ως αντιδρών χρησιμοποιείται καθαρή γλυκερίνη. Στη βιβλιογραφία [8] αναφέρεται ότι όσο αραιότερο είναι το αντιδρών μίγμα τόσο μικρότερη είναι η έκταση των αντιδράσεων αυτών. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα της αιθυλενογλυκόλης μειώνεται από 28.5% στην περίπτωση της καθαρής γλυκερίνης σε 23% στην περίπτωση του 10 %κ.β. διαλύματος, ενώ επιπλέον η εκλεκτικότητα των προϊόντων πολυμερισμού μειώνεται από 6% σε 0%.

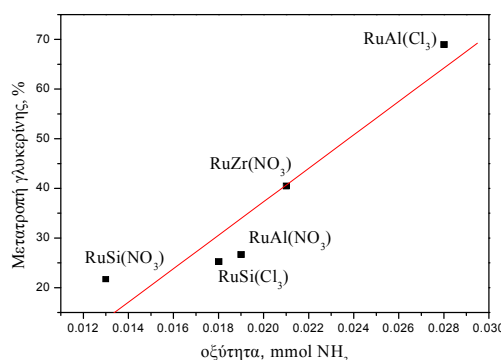
Παρόλο που οι τιμές της εκλεκτικότητας φαίνεται να ευνοούνται από την παρουσία νερού στην τροφοδοσία, κρίνουμε σκόπιμο να διεξάγουμε μελλοντικά πειράματα υδρογονόλυσης χρησιμοποιώντας καθαρή γλυκερίνη ως τροφοδοσία. Οι λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή αυτή είναι κυρίως τεchnο-οικονομικοί, αφού σε πιθανή βιομηχανική εφαρμογή της προτεινόμενης αντίδρασης για παραγωγή προπανοδιολών η παρουσία νερού θα επιβάρυνε τόσο οικονομικά όσο και τεχνικά τον διαχωρισμό του προϊόντος από το νερό, π.χ. με απόσταξη. Το γεγονός αυτό καθώς και το μέγεθος του αντιδραστήρα που διπλασιάζεται με διπλασιασμό της περιεκτικότητας του νερού θα οδηγούσαν σε ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του λειτουργικού και του πάγιου κόστους. Για τους παραπάνω λόγους, θεωρήθηκε ως βέλτιστη επιλογή η χρήση καθαρής γλυκερίνης στα πειράματα υδρογονόλυσης

Επίδραση του καταλυτικού φορέα και της πρόδρομης ένωσης

Η επίδραση του φορέα σε στηριγμένους καταλύτες Ru εξετάστηκε με τη χρήση τριών φορέων ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , ZrO_2) και μελετήθηκε σε σχέση με τη μετατροπή και την εκλεκτικότητα στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης που επιλέχθηκαν (πίεση υδρογόνου: 80bar, θερμοκρασία αντίδρασης: 240°C, σύσταση τροφοδοσίας: καθαρή γλυκερίνη). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, η στήριξη του Ru στη ZrO_2 έχει ως αποτέλεσμα τη μέγιστη δραστηριότητα ως προς τη γλυκερίνη και ακολουθεί η $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και η SiO_2 , η οποία παρουσιάζει τη χαμηλότερη δραστηριότητα. Η εκλεκτικότητα προς 1,2-προπανοδιόλη εμφανίζει μέγιστη τιμή ($\approx 60\%$) παρουσία των καταλυτών με φορείς SiO_2 και ZrO_2 , ενώ η τιμή της μειώνεται αρκετά στην περίπτωση της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (39.7%). Η σχέση των δεσμών C-C της γλυκερίνης προς αιθυλενογλυκόλη φαίνεται να ευνοείται παρουσία των υλικών στηριγμένων κυρίως στη σίλικα, αλλά και τη ζιρκόνια, ενώ οι καταλύτες στηριγμένοι στην αλουμίνα καταλύουν την περαιτέρω υδρογονόλυση προς προπανόλες. Η επίδραση των τριών φορέων στη μετατροπή της γλυκερίνης φαίνεται να σχετίζεται με τη συνολική οξύτητα των καταλυτικών υλικών, όπως μετρήθηκε με τη μέθοδο θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH_3 . Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η επίδραση της οξύτητας στη μετατροπή της γλυκερίνης. Τα αποτελέσματα αυτά στηρίζουν τον προτεινόμενο από τη βιβλιογραφία μηχανισμό που αποτελείται από δύο στάδια αφυδάτωσης/υδρογόνωσης [5, 10-12].



Σχήμα 4. Επίδραση καταλυτικού φορέα στη μετατροπή και την εκλεκτικότητα, T=240°C, P=80bar



Σχήμα 5. Επίδραση οξύτητας στη μετατροπή, T=240°C, P=80bar

Η επίδραση της πρόδρομης ένωσης του ρουθηνίου ($\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ και RuCl_3) εξετάστηκε σε δύο φορείς ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ και SiO_2) στις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης (80bar, 240°C, καθαρή γλυκερίνη). Η χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων του μετάλλου φαίνεται να επηρεάζει την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα και στους δύο φορείς. Η συμπεριφορά αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [13] οφείλεται στην παρουσία κατάλοιπων ιόντων Cl^- στους καταλύτες $\text{RuAl}(\text{Cl}_3)$ και $\text{RuSi}(\text{Cl}_3)$. Η ενσωμάτωση των ιόντων χλωρίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας των υλικών σε σχέση με τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν με χρήση του νιτρικού άλατος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5. Η αυξημένη οξύτητα στα δείγματα αυτά είναι υπεύθυνη όχι μόνο για την αύξηση της μετατροπής, αλλά και για την προώθηση της δευτερεύουσας υδρογονόλυσης των επιθυμητών προπανοδιολών προς προπανόλες (Πίνακας 1) μέσω αφυδάτωσης/υδρογόνωσης, με άμεσο αποτέλεσμα τη μείωση της εκλεκτικότητας του επιθυμητού προϊόντος. Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι η δράση αυτή επηρεάζει τα καταλυτικά υλικά με τον ίδιο τρόπο αλλά, όχι στον ίδιο βαθμό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό συγκράτησης των ιόντων χλωρίου στη σίλικα σε σχέση με την αλουμίνα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [13] η SiO_2 συγκρατεί πολύ λιγότερο στη δομή της τα ιόντα Cl^- σε σχέση με την $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ με αποτέλεσμα την αυξημένη οξύτητα των υλικών που έχουν παρασκευασθεί με το χλωριούχο άλας σε φορέα αλουμίνα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των καταλυτικών πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η υδρογονόλυση της γλυκερίνης είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία προς παραγωγή χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών συνθηκών έδειξε ότι οι βέλτιστες τιμές αρχικής πίεσης υδρογόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωσης αντιδρώντος είναι 80bar, 240°C και καθαρή γλυκερίνη αντίστοιχα. Η σύγκριση των καταλυτικών υλικών σε επίπεδο δραστηριότητας ακολουθεί την παρακάτω σειρά: $\text{RuAl}(\text{Cl}_3) > \text{RuZr}(\text{NO}_3)_3 > \text{RuAl}(\text{NO}_3)_3 > \text{RuSi}(\text{Cl}_3) > \text{RuSi}(\text{NO}_3)_3$, ενώ η εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό προϊόν, την 1,2-προπανοδιόλη, μειώνεται ως εξής: $\text{RuSi}(\text{NO}_3)_3 \approx \text{RuZr}(\text{NO}_3)_3 > \text{RuSi}(\text{Cl}_3) > \text{RuAl}(\text{NO}_3)_3 > \text{RuAl}(\text{Cl}_3)$. Ο φορέας και ιδιαίτερα οι όξινες ιδιότητες που προσδίδει στο καταλυτικό υλικό επηρεάζουν τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα προς 1,2-προπανοδιόλη. Επιπλέον, η αυξημένη οξύτητα που παρατηρείται κατά την παρασκευή των καταλυτών με χρήση χλωριούχου σε σχέση με νιτρικό άλας ρουθηνίου και που οφείλεται στην παρουσία κατάλοιπων ιόντων Cl^- στα υλικά είναι επίσης υπεύθυνη για τη διαφορετική συμπεριφορά των καταλυτών παρασκευασμένα με διαφορετική πρόδρομη ένωση ρουθηνίου. Μελλοντικός στόχος είναι ο πλήρης χαρακτηρισμός των καταλυτικών υλικών με σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και την κατανόηση της επίδρασης αυτών στην καταλυτική συμπεριφορά των υλικών στην εκλεκτική υδρογονόλυση της γλυκερίνης προς 1,2-προπανοδιόλη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Weirauch W. Hydro. Proc., 87:23 (2008)
- [2] R.D. Cortright, M. Sanchez-Castillo, J.A. Dumesic, Appl. Catal. B 39 : 353 (2002)
- [3] A. Perosa, P. Tundo, Ind. Eng. Chem. Res. 44: 8535 (2005)
- [4] Miyazawa, T., S. Koso, Kunimori, K. Tomishige, K. Appl. Catal. A: General 318: 244 (2007)
- [5] Miyazawa, T., Y. Kusunoki, Kunimori, K. Tomishige, K. J. Catal. 240 (2): 213 (2006)
- [6] Harrison, R., Nuffield Advanced Science Book of Data, Longman, ISBN 0-582-35448-X, pages 51, 103–111(1972)
- [7] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, R. B. N. Prasad, N. Lingaiah, Catal. Lett. 126: 119 (2008)

- [8] M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, Appl. Catal. A, 281: 225 (2005)
- [9] Slinn, M., Kendall, K., Mallon, Ch., Andrews, J., Biores. Techn. 99: 5851 (2008)
- [10] Miyazawa, T., S. Koso, Kunimori, K. Tomishige, K. Appl. Catal. A 318: 244 (2007)
- [11] Furikado, I., T. Miyazawa, Koso, S. Shima, A. Kunimori, K. Tomishige, K. Green Chemistry 9(6): 582 (2007)
- [12] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige Appl. Catal. A 239:30 (2007)
- [13] T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama and T. Matsuda, Appl. Catal., 32, 1987, 185-190