

## ЭТЕРИФИКАЦИЯ ГЛИЦЕРИНА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С.С.Исмаилова<sup>1</sup>, С.Г.Амиров<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, Азербайджан

<sup>1</sup> sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

<sup>2</sup> sabir.54@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3218-8565>

### АННОТАЦИЯ

Этерификация глицерина проводилась бензиловым спиртом в присутствии гетерогенных кислотных катализаторов. Во всех случаях наблюдается самопроизвольная этерификация бензилового спирта. При проведении реакции на катализаторах HZSM-5-цеолите и катализатора крекинга Омникат-210П в качестве основного продукта получают эфир бензилглицерина с высоким выходом.

Проведенные исследования в области этерификации глицерина позволяют предложить твердые кислотные катализаторы, отличающиеся своими кислотными свойствами. В частности, катализатор HZSM-5 отличается высокой активностью при этерификации глицерина бензиловым спиртом. Выхода по целевым продуктам составило: 55,2% по монобензилглицериновому эфиру, 3,5% по дибензилглицериновому эфиру. Выход по дибензиловому эфиру составил 31,2% и 38,3% соответственно.

Несмотря на относительно высокую кислотность катализатора HZSM-5, преобладание кислотных центров определенной силы способствует повышению выхода монобензилглицеринового эфира. Практическая неактивность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этой реакции, по всей вероятности, связано с его минимальной кислотностью.

**Ключевые слова:** глицерин, бензиловый спирт, катализатор, сложные эфиры моно-, ди- и триб-бензилглицерина.

### Введение

Значительное расширение производства различных продуктов и, прежде всего, топлива на основе возобновляемого сырья поднимает вопрос о разработке методов эффективного использования глицерина, одного из побочных продуктов этих отраслей промышленности. В последние десятилетия мировой рынок глицерина характеризуется быстрым развитием: в 2003 году общий объем производства составил около 200 тыс. тонн, а к 2012 году превысил 2 млн тонн. В то время как средняя цена на дистиллированный глицерин снизилась в 10 раз (с 4000 до 450 долларов за т) за 10 лет (с 2000 по 2010 год), сырой глицерин полностью превратился в нерентабельные отходы в связи с интенсивным развитием производства биодизеля в начале 21 века [1,2].

До начала "биодизельного бума" глицерин имел несколько ограниченных областей применения:

- как самостоятельный химический продукт, глицерин использовался в пищевой

---

промышленности в качестве водоудерживающего агента;

- в производстве косметики и бытовой химии в качестве увлажняющего компонента;
- как медицинский препарат.

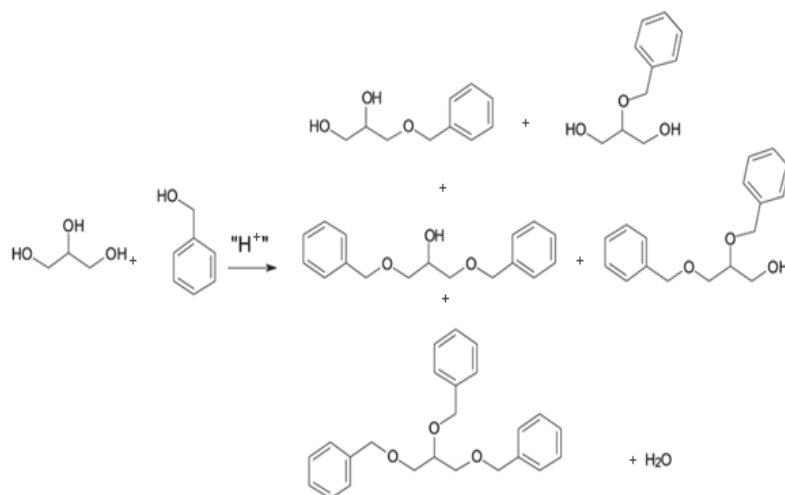
Основными направлениями химической переработки глицерина были синтез нитроглицерина и производство смол путем конденсации с фталевым ангидридом. Высокое содержание свободного глицерина превышало спрос, что резко ставило вопрос о поиске квалифицированных путей его переработки. На основе глицерина можно получить высоконадежные полупродукты и продукты промышленного синтеза с помощью ряда процессов, описанных ниже:

- производство глицеринового акролеина каталитическим обезвоживанием при 250-350°C на кислотных катализаторах (цеолиты, оксид алюминия, гетерополикислоты) [3,4];
- производство эпихлоргидрина из глицерина путем хлорирования соляной кислотой [3,5-7];
- процесс каталитического гидрирования глицерина до 1,2- и 1,3-пропиленгликоля [8-11];
- процессы окисления с получением глицериновой кислоты [12], гликолевой кислоты и гидроксиацетона [13].

Начало развиваться изучение новых для промышленности процессов синтеза производных глицерина и свойств получаемых продуктов. Наибольшее внимание исследователей в этой области привлекают простые и сложные эфиры глицерина, олиго- и полиглицерины, ацетали и кетали глицерина. Эти производные глицерина входят в состав моторных топлив [14] и смазочных материалов [15]; растворители для лакокрасочной промышленности, покрытия и процессы тонкого органического синтеза [16] для; перспективными компонентами считаются поверхностно-активные [17] и гидротропные [18] вещества, компоненты для бытовой химии и косметики [19], биологически активные соединения [20].

Этерификация глицерина различными спиртами осуществляется катализаторами кислотного характера. При их взаимодействии получают эфиры моно-и диглицерина с выходом от 61% до 96%. Большой интерес может представлять процесс этерификации глицерина бензиловым спиртом в присутствии кислого гетерогенного катализатора различных типов.

Целью этого процесса является получение сложных эфиров моно-, ди- и трибензилглицерина по реакциям, описанным ниже (Рис.1)



**Рисунок 1.** Этерификация глицерина бензиловым спиртом в присутствии кислотного катализатора

### Экспериментальная часть

В процессе этерификации глицерина в качестве катализаторов были испытаны образцы промышленных катализаторов Омникат-210П, цеолит HZSM-5 и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для тестирования катализаторов процесс проводился в лабораторной установке с трёхгорловой колбой, оснащенной механическим смесителем, насадкой Дина-Старка с обратным водяным холодильником, капельной воронкой и термометром.

Реакции проводят навалом, в присутствии 5 г (54 ммоль) глицерина, 17,5 г (162 ммоль) бензинового спирта, 20 мл безола и 0,5 г предварительно приготовленного катализатора. Полученные продукты реакции затем анализируются на газожидкостном хроматографе. В таблице 1 приведены условия предварительной подготовки катализаторов, а во второй таблице приведены данные о характеристиках и степени кислотности катализаторов.

После фильтрации реакционной смеси под вакуумом в роторном испарителе при низком давлении отделяют бензол, а продукты полученные на основе бензинового спирта - концентрат сложных эфиров, которые индивидуально отделяют вакуумной ректификацией.

Состав продуктов реакции определяли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором

”Кристаллюкс 4000 М” российского производства. Для хроматографического анализа использовали капиллярную колонку (активная фаза: 5% фенил -95% диметилполисилоксан, 30 м × 0,25 мм), в режиме программирования температуры 70-250°C, в условиях скорости повышения температуры 10°C/мин.

Общую концентрацию кислотных центров определяли методом обратного титрования н-бутиламина, адсорбированного на поверхности образца из раствора циклогексана в присутствии индикатора бромтимолового синего.

**Таблица 1.** Условия предварительной подготовки гетерогенных катализаторов

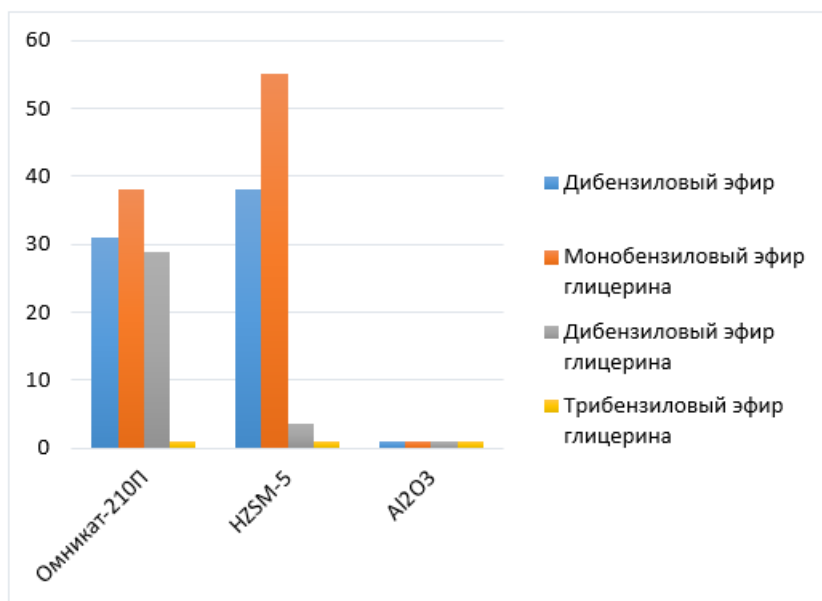
Катализатор	Условия предварительной подготовки, (°C)	Время, час
Омникат-210П	550 (10°C □ мин -1)	2
Цеолит- HZSM-5	550 (10°C □ мин -1)	2
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300 (5°C □ мин -1)	2

**Таблица 2.** Площадь поверхности и кислотность катализатора

Катализатор	Площадь /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Кислотность/( $\text{mmol n-butylamin} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Омникат-210П	200	1.1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210	0.3
Цеолит- HZSM-5	333	1.6

В первую очередь, чтобы сравнить активность катализаторов, реакцию этерификации проводили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Проведенные анализы позволили сделать вывод, что в результате каталитического процесса наряду с дибензиловым эфиром образуются сложные эфиры бензилглицерина.

На диаграмме, приведенной на рисунке 2, показан выход продуктов реакций, протекающих на различных кислотных катализаторах между глицерином и бензиловым спиртом. Из рисунка следует, что выход сложного эфира монобензилглицерина при использовании катализатора Омникат-210П составил 38,1%, тогда как на цеолите HZSM-5 его выход составил 55,2%. Дибензиловые эфиры составили 31,2 и 38,3% соответственно. В присутствии катализатора Омникат-210П выход дибензилглицеринового эфира составил 29,3%, что гораздо больше чем в присутствии HZSM-5 (3,5%). Кроме  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на всех катализаторах наблюдается 100 %-ое превращение глицерина.



**Рис. 2.** Выход продуктов реакции глицерина с бензиловым спиртом

Омникат-210П и цеолитный катализатор показали самые высокие результаты по сравнению с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выход сложных эфиров бензилглицерина, образующихся в реакциях с участием этих катализаторов, выше, чем выход дибензилового эфира. В результате опытов, проведенных на этих катализаторах, выяснилось, что цеолитный катализатор проявляет наибольшую селективность при получении сложного эфира монобензилглицерина. На самом деле селективность сложных эфиров ди- и трибензилглицерина на цеолитном катализаторе очень низкая. Таким образом, цеолитный

---

катализатор можно считать наиболее подходящим катализатором для получения с высоким выходом сложного эфира монобензилглицерина и с низким выходом сложных эфиров ди- и трибензилглицерина.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически неактивен в качестве катализатора в этой реакции. Эту его неактивность можно объяснить низкой степенью кислотности. С другой стороны, то, что катализаторы Омникат-210П и HZSM-5

проявляют наибольшую активность в получении эфиров бензилглицерина, может быть связано с их высокой кислотностью.

## Заключение

Проведенные исследования в области этерификации глицерина позволяют предложить твердые кислотные катализаторы, отличающиеся своими кислотными свойствами. В частности, катализатор HZSM-5 отличается высокой активностью при этерификации глицерина бензиловым спиртом. Выхода по целевым продуктам составило: 55,2% по монобензилглицериновому эфиру, 3,5% по дибензилглицериновому эфиру. Выход по дибензиловому эфиру составил 31,2% и 38,3% соответственно.

Несмотря на относительно высокую кислотность катализатора HZSM-5, преобладание кислотных центров определенной силы способствует повышению выхода монобензилглицеринового эфира. Практическая неактивность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этой реакции, по всей вероятности, связано с его минимальной кислотностью.

## Литература

1. Ciriminna R., Pina C., Rossi M., Pagliaro M. Understanding the glycerol market // *European Journal of Lipid Science and Technology*. - 2014, Vol. 116, № 10, pp. 1432–1439.
2. Gholami Z., Abdullah A.Z., Lee K.T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products // *Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd.* - 2014, Vol. 39, pp. 327–341.
3. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschchinski J., Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol // *Green Chem.* - 2008, Vol. 10, № 1, pp. 13–16.
4. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C. Recent advances in the conversion of bioglycerol into value-added products // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* - 2009, Vol. 111, pp. 788–799.
5. Kenar J.A. Glycerol as a platform chemical: Sweet opportunities on the horizon? // *Lipid Technol.* - 2007, Vol. 19, № 11, pp. 249–253.
6. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C. From glycerol to value-added products // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2007, Vol. 46, № 24, pp. 4434–4440.
7. Kaszonyi A., Štolcová M. Bioglycerol a new platform chemical // 44th International Petroleum Conference. Bratislava. - 2009, p. 1–8.
8. Balaraju, M., Rekha V., Prasad P., Devi B., Prasad R., Lingaiah, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* - 2009, Vol. 354, № 1–2, pp. 82–87.
9. Wang S., Zhang Y., Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on CuZnO composite catalysts: Structural requirements and reaction mechanism // *Chem. - An Asian J.* - 2010, Vol. 5, № 5, pp. 1100–1111.

10. Marinoiu A., Ionita G., Gáspár C., Cobzaru C., Marinescu D., Teodorescu C., Oprea S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts // *React. Kinet. Mech. Catal.* -2010, Vol. 99, № 1, pp. 111–118.
11. Yin A., Guo X., Dai W., Fan K. The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst // *Green Chem.* -2009, Vol. 11, № 10, pp. 1514–1516.
12. Johnston P., Hutchings G.J. Oxidation of Glycerol Using Supported Gold Catalysts // *Top. Catal.* -2004, Vol. 27, pp. 131–136.
13. Hu W., Knight D., Lowry B., Varma A. Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over Pt-Bi/C catalyst: Optimization of catalyst and reaction conditions // *Ind. Eng. Chem. 147 Res.* -2010, Vol. 49, № 21, pp. 10876–10882.
14. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // *Bioresour. Technol. Elsevier Ltd.* – 2010, Vol. 101, № 15, pp. 6225–6229.
15. Патент №2012/0129744 А1 США. -2012, - 148.
16. Jessop P.G. Searching for green solvents // *Green Chem.* -2011, Vol. 13, № 6, pp. 1391-1396.
17. Fan Z., Zhao Y., Preda F., Clacens J., Shi H., Wang L., Feng X., De Campo F. Preparation of bio-based surfactants from glycerol and dodecanol by direct etherification // *Green Chem.* - 2013, Vol. 17, № 2, pp. 882–892.
18. Queste S., Bauduin P., Touraud D., Kunz W., Aubry J. Short chain glycerol 1-monoethers - a new class of green solvo-surfactants // *Green Chem.* -2006, Vol. 8, № 9, pp. 822–830.
19. Johnson W., Bergfeld W., Belsito D., Hill R., Klaassen C. Safety Assessment of Alkyl Glyceryl Ethers as Used in Cosmetics // *Int. J. Toxicol.* -2013, Vol. 32, № 5, pp. 5–21.
20. Deniau A., Mosset P., Le Bot D., Legrand A. Which alkylglycerols from shark liver oil have anti-tumour activities? // *Biochimie.* - 2011, Vol. 93, № 1, pp. 1–3.

## QLİSERİNİN HETEROGEN KATALİZATOR ÜZƏRİNDƏ ETERİFİKASI

S.S. İsmailova<sup>1</sup>, S.Q.Əmirov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

<sup>1</sup> sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

<sup>2</sup> sabir.54@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3218-8565>

### XÜLASƏ

Qlıserinin eterifikasiyası heterogen turşu katalizatorlarının iştirakı ilə benzil spirti ilə aparılmışdır. Bütün hallarda benzil spirtinin özü-özünə esterifikasiyası müşahidə olunur. HZSM-5-seolit katalizatorları və Omnikat-210P krekinq katalizatorları üzərində reaksiya aparıldıqda əsas məhsul kimi benzilqliserin efiri yüksək çıxımla alınır.

Qlıserin esterifikasiyası sahəsində aparılan tədqiqatlar turşu xassələri ilə seçilən bərk turşu katalizatorları istifadə etməyə imkan verir. Xüsusilə HZSM-5 katalizatoru qliserinin benzil spirti ilə eterifikasiyasında yüksək aktivliyə malikdir. Məqsədli məhsulların çıxımı: monobenzilqliserin efiri üçün 55,2%, dibenzilqliserin efiri üçün 3,5% olmuşdur. Dibenzil efinin çıxımı müvafiq olaraq 31,2% və 38,3% təşkil etmişdir.

HZSM-5 katalizatorunun nisbətən yüksək turşuluğuna baxmayaraq, müəyyən gücdə olan turşu mərkəzlərin üstünlük təşkil etməsi monobenzilqliserin efinin çıxımını artırmağa kömək

---

edir. Bu reaksiyada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ün praktiki qeyri aktivliyi çox güman ki, onun minimal turşuluğu ilə əlaqədardır.

**Açar sözlər:** qliserin, benzil spirti, katalizator, mono-, di- və üçlü-benzil qliserin efirləri

## ESTERIFICATION OF GLYCEROL OVER A HETEROGENEOUS CATALYST

S.S. Ismailova<sup>1</sup>, S.G. Amirov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

<sup>1</sup> sabira.ismayilova@yahoo.com, <http://orcid.org/0000-0002-5558-829X>

<sup>2</sup> sabir.54@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3218-8565>

### ABSTRACT

Esterification of glycerol was carried out with benzyl alcohol in the presence of heterogeneous acid catalysts. Spontaneous esterification of benzyl alcohol is observed in all cases. When the reaction is carried out on HZSM-5-zeolite catalysts and Omnikat-210P cracking catalysts, benzylglycerol ether is obtained as the main product in high yield.

Research in the field of glycerol esterification allows us to propose solid acid catalysts characterized by acidic properties. Especially HZSM-5 catalyst has high activity in esterification of glycerol with benzyl alcohol. The yields of target products were: 55.2% for monobenzylglycerol ether and 3.5% for dibenzylglycerol ether. The yield of dibenzyl ether was 31.2% and 38.3%, respectively.

Despite the relatively high acidity of the HZSM-5 catalyst, the predominance of acid sites of a certain strength helps to increase the yield of monobenzylglycerol ester. The practical inactivity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in this reaction is probably due to its minimal acidity.

**Key words:** glycerol, benzyl alcohol, catalyst, mono-, di- and tri-benzyl glycerol esters.