

ANTONI R. MIGDAŁ^{*)}, MACIEJ DUDKIEWICZ, JACEK KIJEŃSKI, MONIKA NEMTUSIAK, OSAZUWA OSAWARU, MARIUSZ ROGIENSKI, EWA ŚMIGIERA

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Proekologicznej Modernizacji Technologii
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Otrzymywanie monomerów akrylowych z wykorzystaniem surowców odnawialnych

Cz. I. OTRZYMYWANIE AKROLEINY Z GLICERYNY

Streszczenie — Przedstawiono próbę oceny możliwości opracowania nowej technologii otrzymywania monomerów akrylowych, bazującej na surowcu odnawialnym — glicerynie. Omówiono główne ścieżki wytwarzania monomerów akrylowych wykorzystujące nieodnawialne surowce kopalne i odniesiono je do reakcji z zastosowaniem dostępnych w kraju surowców odnawialnych. Na pierwszym etapie procesu otrzymywania monomerów akrylowych z akroleiny wytworzono glicerynę. Badania konwersji gliceryny do akroleiny przeprowadzono w fazie gazowej w obecności wybranych przemysłowych katalizatorów glinokrzemianowych. Określono wpływ wybranych parametrów procesu na aktywność układu w badanej reakcji. Odnosząc uzyskane wyniki do danych literaturowych i technologicznych należy uznać za potencjalnie możliwe otrzymywanie monomerów akrylowych w skali przemysłowej z wykorzystaniem surowców odnawialnych. Do ostatecznej oceny przydatności wypracowanego rozwiązania, konieczne jest przeprowadzenie dalszych badań.

Słowa kluczowe: akrylany, odwodnienie, gliceryna, akroleina, kataliza.

SYNTHESIS OF ACRYLIC MONOMERS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS. PART I. SYNTHESIS OF ACROLEIN FROM GLYCEROL

Summary — Renewable raw materials derived from biomass are regarded as the basis for the majority of petrochemical processes in the future. The advantage of renewable raw materials is the possibility of independence of some sections of the economy from fossil fuels. Up till now, only the technologies that have led to the introduction of products in demand on a given market or those with a strong legislative backing have been developed. This work is an attempt to evaluate the possibility of developing a new technology for the synthesis of acrylic monomers based on the renewable raw materials in response to the dynamic rise in Polish market demand for acrylic monomers, which is being currently resolved by import. In the theoretical part of the work, the main routes for the synthesis of acrylic monomers based on non-renewable fossil fuels have been described and compared to reactions based on renewable raw materials, especially those available locally. In the experimental part the results of the synthesis of acrolein from glycerol, i.e. the first stage of the process of synthesis of the production of acrylic monomers based on renewable raw materials, have been presented. The conversion of glycerol was performed in the gaseous phase over a series of industrial aluminosilicate catalysts. The influence of selected parameters on the activity of the system in the tested reactions was determined. By considering the obtained results in relation to those reported in the literature it can be concluded that a potential possibility exists in obtaining acrylic monomers on the industrial scale from renewable raw materials. Large scale tests are still required to be performed in order to come to a final evaluation and introduction of the developed technology.

Keywords: acrylates, glycerol, dehydration, acrolein, catalysis.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: antoni.migdal@ichp.pl

WSTĘP

W 2004 r. w Instytucie Chemii Przemysłowej utworzono Zakład Proekologicznej Modernizacji Technologii (NB-7), w którym od początku są prowadzone badania zmierzające do opracowania a następnie wdrożenia do praktyki przemysłowej procesów wykorzystujących surowce odnawialne w syntezie organicznej, opartej jak dotąd na surowcach kopalnych, takich jak: ropa naftowa i węgiel kamienny. Proponowane rozwiązania dotyczą przede wszystkim otrzymywania produktów deficytowych na polskim rynku. Do grupy takich związków zalicza się, m.in. monomery akrylowe, lodowaty kwas akrylowy (99,8%), akryloamid, akrylonitryl, sole kwasu akrylowego oraz estry akrylowe. W większości przypadków surowiec do ich wytworzenia stanowi techniczny kwas akrylowy. Można zatem uznać ten związek za podstawę drzewa monomerów akrylowych, a jego syntezę za kluczową w pozyskiwaniu monomerów akrylowych.

Celem niniejszej pracy była przeprowadzona na podstawie danych literaturowych analiza technologicznych możliwości otrzymywania kwasu akrylowego w gospodarczych warunkach Polski (dostępna baza surowcowa). Spośród opisanych w literaturze metod wytwarzania monomerów akrylowych wyłoniono tę, której realizacja jest możliwa z wykorzystaniem bazy surowców odnawialnych, dostępnych na krajowym rynku. Przeprowadzono następnie doświadczalną weryfikację kluczowych jej etapów, odnosząc wyniki badań własnych do doniesień literaturowych i poddając ocenie możliwości aplikacyjne opracowanego rozwiązania.

Metody otrzymywania kwasu akrylowego

Kwas akrylowy może być wytwarzany kilkoma sposobami przy czym główne z nich opierają się na propylenie [1]. Pierwotnie wykorzystywano proces jednoetapowego utleniania propylenu, podczas którego w jednym reaktorze i na tym samym katalizatorze propylen był utleniany do akroleiny, a ta następnie do kwasu akrylowego otrzymywanego z wydajnością nieprzekraczającą 70% [2]. Obecnie proces prowadzi się dwuetapowo, utleniając propylen i akroleinę w oddzielnych reaktorach. Pozwala to na uzyskanie wydajności kwasu akrylowego przekraczającej 80%. Zdolności produkcyjne pojedynczych instalacji są jednak ograniczone do 100 tys. ton/rok, ponieważ opanowanie procesu utleniania w większej skali jest problematyczne. Deficyt propylenu na polskim rynku stawia pod znakiem zapytania celowość uruchomienia w kraju wytwórni kwasu akrylowego bazującej na powyższej technologii. Znane są również inne metody produkcji lodowatego kwasu akrylowego, np. proces Reppego oraz proces oparty na tlenku etylenu i cyjanowodorze. Z powodu jednak małej rentowności wspomnianych metod w odniesieniu do technologii wykorzystującej propylen nie stosuje się ich współcześnie w praktyce przemysłowej – mają one znaczenie wyłącznie historyczne [2].

Perspektywiczne technologie syntezy kwasu akrylowego bazują na surowcach odnawialnych lub półproduktach przetwórstwa biomasy, takich jak: glukoza lub gliceryna. Glukoza jest otrzymywana przede wszystkim w wyniku hydrolizy skrobi lub innych cukrów złożonych. Krajowy rynek skrobi ziemniaczanej, szacowany na 140–180 tys. ton, może być, zależnie od potrzeb zwiększony o 50 tys. ton. Można zatem przyjąć, że zaplecze surowcowe do produkcji glukozy na potrzeby procesu syntezy kwasu akrylowego jest w realiach ekonomicznych Polski zapewnione w stopniu wystarczającym [3]. Pierwszy etap proponowanej ścieżki reakcji polega na enzymatycznym rozkładzie glukozy do kwasu mlekowego. Otrzymany kwas jest następnie acylowany kwasem lub bezwodnikiem octowym do kwasu 2-acetoksyoctowego, który poddawany kringowi tworzy kwas akrylowy. Słabym punktem metody jest brak rozwiązania pozwalającego na otrzymanie z krajowych surowców taniego kwasu lub bezwodnika octowego, co zwiększyłoby opłacalność ekonomiczną całego procesu [1].

Metoda wytwarzania kwasu akrylowego oparta na glicerynie przebiega trój etapowo. Na pierwszym etapie następuje odwodnienie gliceryny do 3-hydroksypropanalu, który następnie jest odwadniany do akroleiny. Ze względu na niestabilność 3-hydroksypropanalu pierwsze dwa etapy mogą być realizowane w jednym reaktorze. Trzeci etap polega na utlenianiu akroleiny do kwasu akrylowego i technologicznie jest zbliżony do, omówionego powyżej, drugiego etapu dwustopniowego procesu utleniania propylenu do kwasu akrylowego. Cały proces skupia się więc na efektywnym przetwórstwie gliceryny do akroleiny. Rynek gliceryny rozwijał się dynamicznie na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat. Głównym producentem gliceryny stały się wytwórnie estrów metylowych kwasów tłuszczowych (biodiesla). Otrzymywana w tym procesie gliceryna stanowi 8–10% biodiesla, co czyni ją wielotonażowym produktem chemicznym. Niewielka liczba kompleksowych technologii zagospodarowania gliceryny przekłada się na nadpodaż gliceryny na rynku, co zwiększa atrakcyjność ekonomiczną gliceryny jako surowca [4]. Produkcja kwasu akrylowego z gliceryny w porównaniu z produkcją bazującą na glukozie wydaje się być zatem ekonomicznie bardziej interesująca. Opisane w literaturze ścieżki reakcyjne znajdują się na wczesnym stadium rozwoju technologii (skala laboratoryjna) i do pełnego określenia ich przydatności jest konieczne przeprowadzenie szeregu szczegółowych badań.

Metody odwadniania gliceryny

Według danych literaturowych dotyczących dehydratacji gliceryny, proces może być prowadzony w fazie ciekłej lub gazowej. Konwersję gliceryny do akroleiny w fazie ciekłej opisano już w 1941 r. [5]. Według tego opisu gliceryna reaguje z wodorosiarczanem potasu wobec siarczanu potasu w temp. ok. 200 °C. Po oczyszczeniu

produktu reakcji z zanieczyszczeń uzyskuje się akroleinę z wydajnością ok. 35 %.

Przepływowy proces odwodnienia gliceryny do akroleiny w fazie ciekłej badali, m.in. J. Barrault [6] oraz W. Buhler [7]. Odwodnienie gliceryny prowadzono w temp. 350–475 °C, pod ciśnieniem 25–45 MPa. Stężenie gliceryny we wsadzie wynosiło 0–0,5 mol/dm³. Konwersja gliceryny do akroleiny, liczona na podstawie udziałów produktów następczych przemian akroleiny, wyniosła maks. 25 %. Dominujące produkty uboczne stanowiły: alkohol allilowy, metanol, aldehyd octowy, aldehyd propionowy, formaldehyd, tlenek węgla, ditlenek węgla i wodór. Jr. M. J. Antal [8] badał proces odwodnienia gliceryny w warunkach podkrytycznej wody, zawierającej kwas siarkowy jako katalizator. Konwersja gliceryny pod ciśnieniem 34 MPa, w temp. 350 °C wyniosła maks. 40 %. Stężenie gliceryny we wsadzie wynosiło 5 % mas.

Odwodnienie gliceryny do akroleiny badane było również w fazie gazowej, w mikroreaktorach [9–11]. Reakcje prowadzono w temperaturze z zakresu 275–325 °C, stosując jako katalizatory tlenki o właściwościach kwasowych oraz układy impregnowane kwasami mineralnymi, w tym heteropolikwasami. Największą molową konwersję do akroleiny (ok. 84 %) uzyskano w układzie zawierającym kwas dodekawolframokrzemowy, na nanometrycznej krzemionce, przy 98 % całkowitej konwersji gliceryny. W produktach reakcji odnotowano znaczny udział hydroksyacetonu.

Dehydratację gliceryny w fazie gazowej, w obecności niemodyfikowanych krystalicznych glinokrzemianów badały zespoły A. Corma [12] i Ch.-J. Jia [13]. W warunkach optymalnych (temp. 320 °C, GHSV = 155 h⁻¹), stosując jako surowiec 35-proc. wodny roztwór gliceryny, w obecności zeolitu HZSM-5 o module krzemowym 27, uzyskano 68 % mol. konwersji do akroleiny przy 100 % konwersji gliceryny. W reaktorze fluidalnym w temp. 350 °C uzyskano 62 % konwersji gliceryny do akroleiny, stosując jako wsad 20-proc. roztwór gliceryny.

Proces odwodnienia gliceryny jest również tematem kilku zastrzeżeń patentowych. Prowadząc proces katalizacyjnej dehydratacji gliceryny w fazie gazowej, w warunkach bezciśnieniowych, w temperaturze z przedziału 280–330 °C, stosując jako surowiec roztwory wodno-glicerynowe o stężeniu 15 lub 30 %, uzyskiwano konwersję do akroleiny na poziomie 72–75 %. W charakterze katalizatorów tej reakcji wykorzystywano stałe układy kwasowe, takie jak: tlenki impregnowane kwasami nieorganicznymi, heteropolikwasy w postaci wolnej bądź nanoszone na inne układy, a także amorficzne glinokrzemiany i zeolity w postaci protonowej [14–16].

Z literatury patentowej znane są również procesy, w których jako katalizatory stosowano sole (siarczan potasu lub magnezu oraz sole kwasów trihydroksylowych). Przykładem jest opis patentowy firmy Scherling-Kahlbaum [17], gdzie gliceryna, rozcieńczona w inertej chemicznie bazie węglowodorowej, kontaktuje się ze złożem katalizatora o temperaturze powyżej 300 °C. Katalizator

stanowią sole kwasów trihydroksylowych (np. fosforanów) – litu lub żelaza. Maksymalna konwersja molowa gliceryny do akroleiny w tym procesie wynosi 75 %.

W tabeli 1 zebrano przedstawione powyżej dane prezentujące najlepsze wyniki uzyskane w danych warunkach.

T a b e l a 1. Konwersja gliceryny do akroleiny

T a b l e 1. Conversion of glycerol to acrolein

| Stężenie gliceryny we wsadzie % | Warunki procesu (p/T), Pa/°C | Katalizator | Maksymalna konwersja do akroleiny % mol. |
|---------------------------------|------------------------------|---|--|
| 100 | 1 · 10 ⁵ /200 | KHSO ₄ + K ₂ SO ₄ | 33–48 |
| 100 | 1 · 10 ⁵ /300 | Li ₃ PO ₄ | 75 |
| 10-50 | 1 · 10 ⁵ /280–340 | układy o mocy kwasowej H ₀ < -20,2 > | 70 |
| 36 | 1 · 10 ⁵ /315 | Nb ₂ O ₅ | 44 |
| 10 | 1 · 10 ⁵ /325 | (H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂) | 74 |
| 5 | 340 · 10 ⁵ /350 | H ₂ SO ₄ | 40 |
| <5 | 450 · 10 ⁵ /350 | – | 25 |

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Gliceryna destylowana, prod. Rafinerii Trzebinia S.A.; azot z firmy Multax S.C.

W badaniach stosowano następujące przemysłowe, krystaliczne lub amorficzne katalizatory glinokrzemianowe (tabela 2) w postaci protonowej: 67,5 % SiO₂-Al₂O₃ (Nikki Chem. Co. Ltd., Japan), 90 % SiO₂-Al₂O₃ (Kali Chemie AG, Germany), 97 % SiO₂-Al₂O₃ (Tianjin Chemist Scientific Ltd., China), 98,4 % SiO₂-Al₂O₃, 98,9 % SiO₂-Al₂O₃, 99,3 % SiO₂-Al₂O₃ (Süd-Chemie AG, Germany). Katalizatory charakteryzowano za pomocą metod: BET (określającej powierzchnię właściwą i rozmiar średniego poru) oraz BJH (oceniającej objętość porów), wyko-

T a b e l a 2. Charakterystyka katalizatorów glinokrzemianowych

T a b l e 2. Characteristics of aluminosilicate catalysts

| Katalizator | Struktura | Objętość porów cm ³ /g | Rozmiar średniego poru, nm | Powierzchnia właściwa m ² /g |
|---|------------|-----------------------------------|----------------------------|---|
| 67,5 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | amorficzny | 0,41 | 5,27 | 576 |
| 90 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | amorficzny | 0,71 | 7,17 | 387 |
| 97 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | MCM-41 | 0,79 | 4,41 | 713 |
| 98,4 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | ZSM-5 | 0,51 | 4,81 | 342 |
| 98,9 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | ZSM-5 | 0,49 | 6,69 | 329 |
| 99,3 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | ZSM-5 | 0,53 | 4,22 | 375 |

rzystując aparaty Tristar 3000 firmy Micrometrics i ChemBET 3000 firmy Quantachrome. Powierzchnia właściwa wybranych glinokrzemianów mieściła się w zakresie 300–750 m²/g a średni wymiar poru w przedziale 4,2–7,2 nm. Według deklaracji producentów układy posiadają centra kwasowe o słabej i średniej mocy kwasowej i są aktywne w reakcjach odwodnienia.

Sposób prowadzenia reakcji

Reakcję odwodnienia gliceryny prowadzono w fazie gazowej w przepływowym reaktorze rurowym, w obecności stałego złoża katalizatora. Układ reakcyjny składał się z pompy dozującej roztwór gliceryny, wytwornicy pary wodnej, odparownika i reaktora (obydwa elementy w postaci jednostkowej rury o średnicy wewnętrznej 21 mm) i wymrażalnika produktów. Ciekły, wodny roztwór gliceryny podawano pompą do układu odparownika, gdzie w temp. 330 °C ulegał całkowitemu odparowaniu w strumieniu azotu i pary przegrzanej do temp. 450 °C. Azot stanowił 6,2 % mas. wszystkich składników trafiających na katalizator. Tak przygotowana mieszanina reakcyjna przechodziła przez złożo katalizatora o temp. 310 °C, w obecności którego zachodziła reakcja. W każdej serii katalizator pracował pod obciążeniem WHSV ≈ 1,65 1/h, w przeliczeniu na czystą glicerynę. Mieszaninę poreakcyjną schładzano do temp. -25 °C i zbierano w odbieralniku. Niska temperatura wymrażalnika pozwalała na utrzymanie w ciekłej fazie niskowrzących produktów. Odbieralniki zmieniano co 30 min. Przed rozpoczęciem procesu katalizator wygrzewano w temperaturze reakcji w ciągu 30 min w strumieniu azotu i w ciągu 15 min w strumieniu azotu i pary wodnej. Reakcję prowadzono przez 3 h, licząc od chwili, w której odebrano pierwszą kroplę ciekłego produktu. W pracy zaprezentowano wyniki dotyczące produktu odebranego między 90 a 180 minutą reakcji, po ustabilizowaniu się składu mieszaniny poreakcyjnej.

Metody badań

– Ilościową analizę stężenia akroleiny i gliceryny wykonywano metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem dwóch standardów wewnętrznych, przy użyciu chromatografu GC/MS firmy Agilent Technologies (GC 7890A MS 5975C inert XL EI/CI). Warunki pracy GC/MS: kolumna kapilarna INNOWAX, długość 30 m, średnica 0,25 mm, grubość filmu 0,25 μm, gaz nośny – hel, temperatura dozownika 250 °C. Analizy wykonywano wg następującego programu: temperatura początkowa kolumny 50 °C przez 5 min, następnie przyrost 10 °C/min do 220 °C, izoterma 220 °C przez 5 min, następnie przyrost 10 °C/min do 270 °C i izoterma 270 °C przez 5 min. Dodatkowe warunki analizy: podział strumienia 150:1, nastrzyk autosamplerem 10⁻⁶ dm³, temperatura źródła jonów 230 °C, temperatura kwadrupola 150 °C, jonizacja strumieniem elektronów (70 eV), zakres skanowanych

mas 17–400 amu. Jako wzorce wewnętrzne do oznaczania stężenia akroleiny stosowano alkohol etylowy 99,7 % (Merck), a do oznaczania stężenia gliceryny – trioctaninę 99,5 % (Sigma T5376) w *n*-propanolu 99,5 % (Merck).

– Czystość stosowanych odczynników określano na podstawie ich certyfikatów (analizy czystych odczynników metodą GC/MS) oraz wyników analizy zawartości wody metodą Karla-Fishera.

– Czystość gliceryny określano metodą miareczkowania potencjometrycznego wg BN-76/6026-02. Na podstawie analiz obliczano K_{Glic} – całkowitą konwersję gliceryny (1), K_{Akr} – molową konwersję gliceryny do akroleiny (2), oraz $U_{(i)}$ – udział danego związku w produktach ubocznych (3).

$$K_{Glic} = \left(1 - \frac{\text{liczba moli gliceryny w produkcie}}{\text{liczba moli gliceryny wprowadzonych do układu}} \right) \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$K_{Akr} = \frac{\text{liczba moli gliceryny, która przereagowała do akroleiny}}{\text{liczba moli gliceryny wprowadzonych do układu}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

$$U_{(i)} = \frac{\text{pole powierzchni pików i - tego produktu ubocznego}}{\text{suma powierzchni pików wszystkich produktów ubocznych}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Metody badań

W pobranych próbkach mieszaniny poreakcyjnej, obok akroleiny – oczekiwanego produktu głównego – zidentyfikowano szereg produktów ubocznych, w tym: etanal (Ald. Oct.), propanal (Ald. Prop.), 2-propenol (alkohol allilowy – Alk. All.), hydroksypropanon (hydroksyaceton – HxAc) i pochodne dioksanu (dMeOH dioksany): 2,5-dihydroksymetylo-1,4-dioksan i 2,6-dihydroksymetylo-1,4-dioksan. Z technologicznego punktu widzenia cennymi produktami reakcji ubocznych są alkohol allilowy i hydroksyaceton. Związki te mogą być wykorzystane na kolejnych etapach technologii, m.in. podczas utleniania do kwasu akrylowego. Pozostałe produkty uboczne stanowią niepożądane zanieczyszczenia.

W pierwszej serii reakcji substratem był wodny roztwór gliceryny, mieszany z parą wodną i azotem w odparowniku w taki sposób, że na katalizator trafiały pary o zadanym stężeniu gliceryny (od 15 do 37 %). W tej serii w charakterze katalizatora stosowano, odporny na działanie wody, krystaliczny glinokrzemian 97 % SiO₂-Al₂O₃, utrzymywano stałe obciążenie katalizatora w przeliczeniu na czystą glicerynę (ze wzrostem stężenia gliceryny trafiającej na katalizator malała liniowa szybkość przepływu gazów przez złożo katalizatora). Teoretycznie, wzrost stężenia wody prowadzi do przesunięcia równowagi reakcji w kierunku gliceryny i w efekcie mniejszej konwersji do akroleiny. Dane literaturowe wskazują jednak, że w temperaturze procesu równowaga reakcji jest przesunięta w istotnym stopniu w kierunku produktu

T a b e l a 3. Wpływ stężenia gliceryny na jej konwersję w obecności katalizatora 97 % SiO₂-Al₂O₃, w temp. 305 °C**T a b l e 3.** Effect of glycerol concentration on its conversion over 97 % SiO₂-Al₂O₃ catalyst at temp. 305 °C

| Stężenie gliceryny % mas. | K_{Glic} % | K_{Akr} % mol. | $U_{(i)}$, % pola pow. | | | | |
|---------------------------|--------------|------------------|-------------------------|------------|-----------|------|----------------|
| | | | Ald. Oct. | Ald. Prop. | Alk. All. | HxAc | dMeOH dioksany |
| 15,6 | 100 | 9,2 | 24 | 15 | 9 | 22 | 16 |
| 20,8 | 100 | 12,7 | 12 | 8 | 4 | 12 | 0 |
| 30,5 | 100 | 18,3 | 4 | 3 | 2 | 7 | 4 |
| 37,0 | 100 | 20,6 | 3 | 3 | 1 | 5 | 4 |

(akroleiny) [18]. Wyniki tej serii reakcji przedstawiono w tabeli 3. Zwiększenie (w badanym przedziale) stężenia gliceryny powoduje wzrost jej konwersji do akroleiny (K_{Akr}) i zmniejszenie konwersji do produktów ubocznych ($K_{Glic} - K_{Akr}$) przy utrzymującej się na stałym poziomie całkowitej konwersji gliceryny (K_{Glic}). Dalszy wzrost (wykraczający poza przedział) stężenia gliceryny jest niekorzystny, powoduje bowiem spiekanie ziaren i intensywne koksowanie katalizatora. Zastosowanie natomiast roztworu gliceryny o stężeniu mniejszym niż 10 % prowadzi do istotnego zmniejszenia udziału odbieranej z reakcji fazy ciekłej, co wskazuje na przewagę gazowych produktów rozkładu. Najkorzystniejsze zatem jest podawanie na katalizator gliceryny o stężeniu ~ 37 % i taki właśnie roztwór gliceryny wykorzystano w dalszych badaniach.

Z technologicznego punktu widzenia całego procesu otrzymywania monomerów akrylowych należy poszukiwać układów, w których przy jak największej konwersji do akroleiny (K_{Akr}) udział alkoholu allilowego i hydroksyacetonu w produktach ubocznych obecnych w mieszaninie poreakcyjnej jest istotny. Alkohol allilowy i hydroksyaceton mogą bowiem być wykorzystane na kolejnych etapach procesu: na etapie utleniania i estryfikacji.

W następnej serii przeprowadzonych reakcji porównywano aktywność układów katalitycznych w badanych procesach konwersji gliceryny do akroleiny. Na katalizator trafiały pary o stężeniu 37 % gliceryny. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Największą wartość K_{Akr} uzyskano stosując układ katalityczny o składzie 98,9 % SiO₂-Al₂O₃. Układ ten cha-

rakteryzował się strukturą krystaliczną, wykazywał również dużą selektywność, w tym przypadku uzyskano bowiem najmniejszą konwersję gliceryny do produktów ubocznych ($K_{Glic} - K_{Akr}$). W produktach ubocznych zidentyfikowanych w mieszaninie poreakcyjnej dominował hydroksyaceton [$U_{(HxAc)} = 39$ % pola powierzchni]. Małą konwersję do produktów ubocznych zaobserwowano w reakcji na katalizatorze 98,4 % SiO₂-Al₂O₃, który był jednak znacznie mniej aktywny w konwersji gliceryny do akroleiny ($K_{Akr} = 24,4$ % mol.). Największy udział hydroksyacetonu w produktach ubocznych [$U_{(HxAc)} = 48$ % pola powierzchni] odnotowano w reakcji katalizowanej glinokrzemianem krystalicznym 99,3 % SiO₂-Al₂O₃. Układ ten wykazywał jednak małą aktywność w konwersji gliceryny do akroleiny ($K_{Akr} = 15,1$ % mol.) co wykluczało jego zastosowanie w procesie. Podobnie, odrzucono katalizator 90 % SiO₂-Al₂O₃, gdyż układ ten, pomimo dużej selektywności w konwersji gliceryny do alkoholu allilowego [w produktach ubocznych $U_{(Alk. All.)} = 37$ % pola powierzchni], charakteryzował się małą aktywnością w reakcji głównej ($K_{Akr} = 10,3$ % mol.). Największy udział niepożądanych związków w produktach ubocznych odnotowano w reakcji prowadzonej w obecności katalizatora 67,5 % SiO₂-Al₂O₃ (o najmniejszej zawartości SiO₂ w składzie). W przypadku tego układu określono wpływ temperatury i ciśnienia reakcji na tworzenie się produktów ubocznych. Odpowiedź układu na zmiany wspomnianych parametrów przedstawia tabela 5.

Reakcję prowadzono w temp. 300–350 °C uzyskując stabilną konwersję do akroleiny (K_{Akr} ok. 25 %) przy utrzymującej się 100-proc. całkowitej konwersji glicery-

T a b e l a 4. Wpływ składu katalizatora na jego aktywność i selektywność w reakcji dehydratacji gliceryny w temp. 305 °C**T a b l e 4.** Effect of catalyst composition on its activity and selectivity in glycerol dehydration at temp. 305 °C

| Katalizator | K_{Glic} % | K_{Akr} % mol | $U_{(i)}$, % pola pow. | | | | |
|---|--------------|-----------------|-------------------------|------------|-----------|------|----------------|
| | | | Ald. Oct. | Ald. Prop. | Alk. All. | HxAc | dMeOH dioksany |
| 67,5 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 100,0 | 25,7 | 22 | 15 | 3 | 11 | 3 |
| 90,0 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 83,1 | 10,3 | 19 | 11 | 37 | 0 | 0 |
| 97,0 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 100,0 | 20,6 | 11 | 10 | 4 | 18 | 15 |
| 98,4 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 71,3 | 24,4 | 5 | 5 | 3 | 15 | 0 |
| 98,9 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 95,8 | 32,6 | 10 | 13 | 9 | 39 | 2 |
| 99,3 % SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 98,2 | 15,1 | 4 | 3 | 4 | 48 | 20 |

T a b e l a 5. Wpływ warunków reakcji na konwersję gliceryny w obecności katalizatora 97 % SiO₂-Al₂O₃T a b l e 5. Effect of reaction conditions on glycerol conversion over 97 % SiO₂-Al₂O₃ catalyst

| Parametr | K_{Glic} , % | K_{Akr} , % mol. | $U_{(i)}$, % pola pow. | | | | |
|-----------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|------------|-----------|------|----------------|
| | | | Ald. Oct. | Ald. Prop. | Alk. All. | HxAc | dMeOH dioksany |
| Temperatura, °C | reakcja pod ciśnieniem 101 kPa | | | | | | |
| 305 | 100 | 25,7 | 22 | 15 | 3 | 11 | 3 |
| 325 | 100 | 24,3 | 13 | 9 | 2 | 24 | 3 |
| 355 | 100 | 25,1 | 27 | 15 | 1 | 18 | 0 |
| Ciśnienie, kPa | reakcja w temp. 305 °C | | | | | | |
| 50 | 83 | 3,9 | 0,2 | — | 0,2 | 5 | 3 |

ny. Nie zaobserwowano wpływu temperatury na udział alkoholu allilowego w produktach reakcji. W tym zakresie, w temp 325 °C udział aldehydu octowego i propionowego jest minimalny. W tej samej temperaturze obserwuje się maksimum udziału hydroksyacetonu w produktach ubocznych [$U_{(HxAc)} = 24\%$]. Jak wskazują doniesienia literaturowe wzrost temperatury powyżej 400 °C prowadzi do niekorzystnego z punktu widzenia technologii istotnego wzrostu udziału produktów następczych przemian akroleiny w mieszaninie poreakcyjnej [12]. Prowadzenie reakcji w warunkach obniżonego ciśnienia utrudnia kondensację akroleiny ($T_w = 53\text{ °C}$) — stąd mniejsza wartość konwersji do akroleiny ($K_{Akr} < 5\%$) i większy udział związków typu C₁ (formaldehid) (produktów rozpadu szkieletu węglowego oraz związków o masie cząsteczkowej większej od masy gliceryny) dzięki ułatwionej desorpcji. W reakcji pod zmniejszonym ciśnieniem nie zaobserwowano w mieszaninie poreakcyjnej zwiększenia udziału związków pożądaných z technologicznego punktu widzenia, obniżenie ciśnienia procesu prowadziło natomiast do zmniejszenia całkowitej konwersji gliceryny.

PODSUMOWANIE

Oceniano wpływ wybranych parametrów procesu na konwersję gliceryny do akroleiny i produktów ubocznych, w tym do alkoholu allilowego i hydroksyacetonu — związków możliwych do wykorzystania na następnych etapach procesu otrzymywania monomerów akrylowych. Spośród przebadanych katalizatorów w reakcji odwadniania gliceryny do akroleiny najlepszym okazał się układ 98,9 % SiO₂-Al₂O₃. Po pełnej optymalizacji składu surowca i warunków procesu wskazany układ może znaleźć zastosowanie w skali przemysłowej. Ze względu zaś na możliwość wykorzystania w procesie produktów reakcji ubocznych, uzyskane wyniki można uznać za obiecujące i porównywalne z prezentowanymi w literaturze.

Przeprowadzone badania własne są częścią realizowanego przez Instytut Chemii Przemysłowej projektu POIG 01.03.01-00-010/08 pt.: „Synteza kwasu akrylowego i estrów akrylowych w oparciu o surowce odnawialne w tym o frakcję glicerynową z produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych” współfinansowanego z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

1. „Acrylic acid 04/05-6” raport firmy Nexant Chem System 2006.
2. Ullmann's Encyclopedia 4th Ed., 1987, vol. A, str. 161.
3. Dzwonkowski W.: „Rynek skrobi ziemniaczanej w Polsce i w Unii Europejskiej”, Inst. ERiGŻ, Warszawa 2004.
4. Kijeński J., Krawczyk Z.: *Przem. Chem.* 2007, **84**, 273.
5. Adkins H., Hartung W. H.: *Org. Synth. Coll.* 1941, **1**, 15.
6. Barrault J., Pouilloux Y., Clacens J. M., Vanhove C., Bancqart S.: *Catal. Today* 2002, **75**, 177.
7. Buhler W., Dinjus E., Ederer H. J., Kruse A., Mas C.: *J. Supercrit. Fluids* 2002, **22**, 37.
8. Antal Jr. M. J., Mok W. S. L., Roy J. C., Raissi A. T.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 1985, **8**, 291.
9. Chai S. H., Wang H.-P., Liang Y., Xu B.-Q.: *J. Catal.* 2007, **342**, 250.
10. Tsukuda E., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T.: *Catal. Commun.* 2007, **8**, 1349.
11. Atia H., Armbruster U., Martin A.: *J. Catal.* 2008, **258**, 71.
12. Corma A., Huber G. W., Sauvanaud L., O'Connor P.: *J. Catal.* 2008, **257**, 163.
13. Jia Ch.-J., Liu Y., Schmidt W., Lu A. H., Schuth F.: *J. Catal.* 2010, **269**, 71.
14. *Zgłosz. Pat.* WO 087 084 A2 (2006).
15. *Pat. US* 255 8520 (1951).
16. *Pat. US* 538 7720 (1995).
17. *Pat. Fr.* 695 931 (1930).
18. Ostrowski S., Dobrowolski J., Kijeński J.: II Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików ChemSession'05, Wyd. IChTJ Warszawa 2005, str. 75.