

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА В РЕАКТОРЕ С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. В. О. Самойлов¹, Ю. И. Порукова^{1,*}, А. А. Кожевников¹,
В. А. Лаврентьев¹, А. А. Порсин¹, М. И. Князева¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: porukova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 5 декабря 2023 г.

После доработки 15 декабря 2023 г.

Принята к публикации 18 декабря 2023 г.

Работа посвящена исследованию закономерностей синтеза простых метиловых эфиров глицерина (МЭГ) в реакции прямой межмолекулярной дегидратации, протекающей между глицерином (ГЛ) и метанолом в присутствии цеолита типа ВЕА. Варьируемые условия реакции: температура (140, 160 и 180°C), давление (3.0, 5.0 и 7.0 МПа), объемная скорость подачи сырья (0.5 и 1.0 ч⁻¹), мольное соотношение метанол : глицерин (5 : 1; 10 : 1). Описаны составы получаемых реакционных смесей, дана характеристика изомерного состава получаемых моно- и дизамещенных эфиров глицерина. Приведены материальные балансы реакции применительно для каждой комбинации рабочих параметров, показан характер изменения конверсии глицерина, выходов эфиров глицерина и побочного диметилового эфира (ДМЭ), а также селективности между моно- и дизамещенными эфирами глицерина в зависимости от условий реакции.

Ключевые слова: глицерин, простые эфиры, спирты, оксигенаты, метанол, дегидратация, цеолит

DOI: 10.31857/S0028242123060059, **EDN:** RTIEZF

Биодизельное топливо на основе сложных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) на сегодняшний день остается одним из основных типов возобновляемых топлив, несмотря на активное развитие новых технологий (например, получения синтетических компонентов реактивных и дизельных топлив на основе растительного сырья). В качестве одного из основных направлений дальнейшего развития сегодня выступает адаптация освоенной технологии к новому типу сырья – липидам, культивируемым микроводорослями [1]. В этой связи в течение ближайшего десятилетия можно ожидать сохранения или роста выработки топлива на основе МЭЖК, а с ними – и объемов побочного глицерина, который, по всей видимости, сохранит статус широкодоступного, дешевого и возобновляемого сырья для дальнейшей химической переработки.

Один из множества путей переработки глицерина – синтез простых эфиров на его основе. Про-

стые эфиры глицерина с разным строением алкильного заместителя [2–9], например *трет*-бутиловый эфир глицерина [4, 6–8], могут иметь перспективы применения в качестве добавок к топливам. Введение эфирных добавок улучшает низкотемпературные свойства дизельных топлив, повышает детонационную стойкость бензинов, стабилизирует бензино-спиртовые смеси при пониженных температурах. Кроме того, простые эфиры глицерина описаны как потенциальные растворители [10, 11], обладающие гидротропными свойствами; на основе этих соединений могут быть созданы поликомпонентные глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents) с низкой температурой застывания [12], а также криопротекторы для задач криобиологии [13]. Комбинация физико-химических свойств этих соединений позволяет рассматривать их как потенциальных заместителей простых эфиров моно- и диэтиленгликолей (известных как целлозольвы, глиммы и карбитолы), недостатками

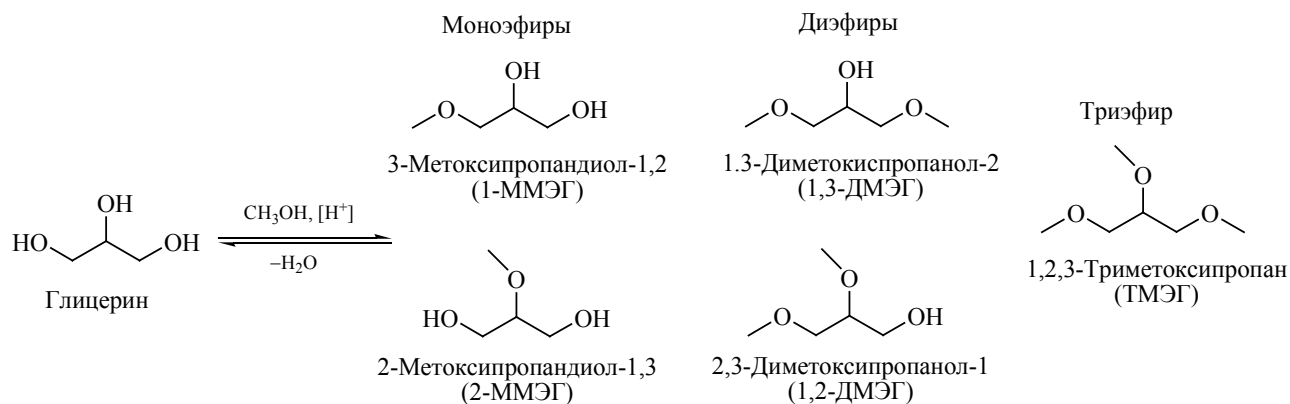


Рис. 1. Простые метиловые эфиры глицерина – продукты реакции глицерина с метиловым спиртом.

которых являются высокая токсичность и невозможная природа [14–16]. Как растворители эти соединения могут быть с успехом применены для интенсификации химических реакций, скорость и селективность которых определяется свойствами среды [17–19].

Простейшие простые эфиры глицерина – метиловые эфиры, получаемые в реакции межмолекулярной дегидратации с метиловым спиртом. Эта реакция в принципе может приводить к образованию пяти различных соединений (рис. 1), среди которых два изомерных моноэфира [1-монометиловый (1-ММЭГ) и 2-монометиловый (2-ММЭГ)], два изомерных диэфира [1,3-диметиловый (1,3-ДМЭГ) и 1,2-диметиловый (1,2-ДМЭГ)] и один полностью замещенный триэфир (ТМЭГ).

Синтез метиловых эфиров из глицерина и метанола ранее описан в нескольких различных вариантах. Jia et al. [20] описали синтез в газовой фазе в присутствии катализаторов на основе нанесенной на Al_2O_3 фосфорновольфрамовой кислоты. Некаталитический синтез МЭГ в среде сверхкритического метанола при температурах 325–400°C под высоким давлением описан в работе [2]. Реакция между глицерином и суб- или сверхкритическим метанолом при температурах 180–260°C под давлением 5.0–17.0 МПа может также протекать при катализе основанием (K_2CO_3), как показало исследование Bruniaux et al. [21]. Дегидратация в присутствии сульфатированного оксида циркония описана в патенте Икуга [22]; применение макропористых сульфокатионитов и некоторых цеолитов кратко упомя-

нуто в работе [23]. Кроме того, метиловые эфиры могут быть получены в реакции метилирования глицерина диметилсульфатом [13, 18, 24]. Таким образом, на сегодняшний день наряду со значительным объемом исследований о свойствах метиловых эфиров глицерина и потенциальных сферах их применения, присутствует пробел в понимании основных закономерностей и возможности реализации синтеза этих соединений из метанола и глицерина в проточном реакторе с неподвижным слоем гетерогенного катализатора.

Цель настоящего исследования – установление основных закономерностей описанного процесса синтеза в присутствии цеолитсодержащего катализатора. Для достижения сформулированной цели решению подлежат следующие задачи:

- описание компонентного состава реакционных смесей, получаемых в присутствии выбранной каталитической системы;
- определение зависимости материального баланса процесса и изомерного состава продуктов от условий реакции (температуры, давления, времени контакта);
- характеристика стабильности каталитической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Глицерин (ч.д.а., «Компонент-Реактив», Россия) и метанол ($\geq 99\%$, Carl Roth, Германия) были

использованы для синтеза метиловых эфиров глицерина без дополнительной очистки. В качестве катализатора был применен цеолит структурного типа ВЕА марки CP811 в H^+ -форме (Zeolyst, США), подготовленный прокаливанием при $T = 450^\circ\text{C}$ в среде воздуха в течение 6 ч. Для количественного анализа жидкой фазы использовали внутренний стандарт – 1,2-бутандиол (98%, ABCR, Германия). Пробы для количественного анализа жидкой фазы были превращены в ТМС-эфиры с помощью дериватирующего агента TMS-HT (ABCR, Германия), состоящего из гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана в безводном пиридине.

Проведение испытаний

Эксперименты по синтезу метиловых эфиров глицерина проводили с использованием лабораторной установки, включающей дозирующий насос высокого давления, два регулятора расхода азота, электрообогреваемый реактор с неподвижным слоем гранулированного катализатора (нержавеющая сталь, внутренний объем 20 см^3), регулятор противодавления и систему сепарации продукта. Последняя включала газожидкостной сепаратор атмосферного давления (нержавеющая сталь, внутренний объем 120 см^3) и линию отвода сепарационного газа, на которой был установлен абсорбер (стандартная склянка Дрекселя, заполненная глицерином) и сухой газосчетчик Shinagawa DC-1. Гомогенную смесь метанола и глицерина готовили предварительно и подавали в реактор одним насосом. Подача азота была реализована в двух точках ввода: 1 л/ч азота подавали на смешение с сырьем на входе в реактор в качестве газа-носителя, 3 л/ч азота подавали непосредственно в газожидкостной сепаратор для десорбции растворенного в катализате диметилового эфира (ДМЭ).

Перед началом эксперимента абсорбер заполняли глицерином, фиксируя его массу с точностью до 1 мг. Запускали подачу сырья и азота в реактор, а также нагрев электропечи. В начальный период времени газ покидал сепаратор в обход абсорбера. После достижения рабочих параметров реактора процесс вели без отбора пробы в течение 3 ч, после чего опорожняли сепаратор, записывали показания газосчетчика, переключали поток сепарационного газа на абсорбер и начинали балансировый экспери-

мент продолжительностью 5 ч. По окончании эксперимента из сепаратора отбирали интегральную пробу жидкого катализата и точечную пробу сепарационного газа, анализируемые методами газовой хроматографии. Насыщенный раствор адсорбента (глицерина) выгружали из абсорбера, взвешивали и также анализировали методом ГЖХ. Не останавливая подачи сырья и азота, отключали обогрев реактора и позволяли температуре в реакторе снизиться до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, после чего останавливали потоки и заглушали реактор до следующего эксперимента. Все эксперименты были проведены на одной загрузке катализатора объемом 8 см^3 (фракция $0.63\text{--}1.60\text{ мм}$) в случайном порядке.

Отработанный цеолит был регенерирован в муфельной печи в течение 5 ч при 600°C (скорость нагрева – $3^\circ\text{C}/\text{мин}$). Для оценки повторного использования цеолита были проведены каталитические испытания с использованием исходного и регенерированного цеолита (по два параллельных каталитических теста) в реакторе периодического действия из нержавеющей стали с внутренним объемом 50 см^3 , оснащенном манометром, термопарой и магнитной мешалкой. В реактор загружали 5 г раствора глицерина и метанола (мольное отношение 1 : 10), 200 мг цеолита и магнитный якорь. Закрытый реактор дважды продували азотом, заполняли азотом под давлением 1.5 МПа, помещали в электрическую печь и включали перемешивание. Этот момент был принят за начало реакции. Реакцию проводили шесть часов при 180°C . Скорость перемешивания устанавливали на 1000 об./мин (отсутствие диффузионных ограничений при этой скорости перемешивания было доказано отдельными испытаниями). По окончании каталитического теста реактор вынимали из электрической печи, охлаждали на воздухе, взвешивали, аккуратно сбрасывали давление и снова взвешивали. По разнице масс определяли выход ДМЭ.

Аналитические методики

Газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000 (Россия) в двух режимах – с использованием ДТП (температура детектора – 250°C , расход газа-сравнения – 25 мл/мин), насадочной колонки на основе активированного угля марки СКТ-4

(1 м × 3 мм, размер частиц – 0.2–0.5 мм), а также с использованием ПИД (расход водорода – 25 мл/мин, воздуха – 250 мл/мин; температура детектора – 250°C), программируемый подъем температуры (50°C, выдержка – 4 мин; 50–100°C, скорость нагрева – 20°C/мин, выдержка 5 мин; 100–180°C, скорость нагрева – 36°C/мин, выдержка 10 мин). Колонка капиллярная – PoraPlotQ (25 м × 0.53 мм × 10 мкм). Расход газа-носителя (аргона) в обоих случаях – 25 мл/мин, давление – 0.1 МПа.

Качественный состав жидких продуктов изучали методом ГХ-МС на приборе ThermoFocus DSQ II (США) с капиллярной колонкой Varian VF-5 ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры капиллярной колонки: 40–300°C, скорость нагрева 15°C/мин, выдержка – 10 мин. Метод ионизации пробы – электронный удар. Режим работы масс-спектрометрического детектора: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью два сканирования/с, с единичным разрешением во всем диапазоне масс. Для проведения анализа ГХ-МС 10 мкл исходной смеси разводили 1 мл метилхлорида.

Для количественного анализа компоненты жидкой фазы превращали в ТМС-эфиры: 5 мкл исходной пробы с внутренним стандартом (1,2-бутандиолом) смешивали с 350 мкл дериватизирующего агента, нагревали до 50°C и перемешивали в течение часа; дериватизированную пробу анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалюкс 4000М, оснащенный ПИД и капиллярной колонкой Optima-1 (25 м × 0.32 мм × 0.35 мкм). Газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры: 70°C – выдержка 1 мин; от 70 до 100°C скорость нагрева – 3°C/мин, выдержка 1 мин; от 100 до 230°C скорость нагрева – 30°C/мин, выдержка 1 мин. Калибровку для количественного анализа проводили методом внутреннего стандарта с использованием очищенных и выделенных моно- и диметилловых эфиров глицерина (чистота была подтверждена ГЖХ-ПИД и ГХ-МС). Рабочий диапазон линейности для анализируемых компонентов составлял от 1.0 до 30.0 мас. % ($r = 0.9996–1.0000$).

Исследование поверхностных характеристик цеолитов проводили на приборе Belsorp mini X компании Microtrac MRB (Япония). Стадия предварительной подготовки образцов включала тер-

мовакуумирование при температуре 200°C и давлении 10 Па в течение 8 ч. Кювету помещали в аналитический порт прибора и проводили анализ адсорбционной емкости при последовательной подаче азота до достижения равновесного давления в системе при температуре 77 К в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.000–0.993$ (где P – давление в аналитической кювете, а P_0 – давление насыщенных паров азота). Общую удельную поверхность образцов определяли в соответствии с методом БЭТ в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.35$.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака осуществляли на сорбционном анализаторе УСГА-101 фирмы «Унисит» (Россия). Перед адсорбцией аммиака образцы прокаливали *in situ* в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 1 ч, а затем охлаждали до 60°C в токе азота. Насыщение проводили в токе аммиака, разбавленного гелием (1 : 1) при 60°C в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака осуществляли при 100°C в токе гелия в течение 1 ч. Кривые термодесорбции аммиака получали в температурном интервале 100–800°C в токе гелия при скорости подъема температуры 8°/мин.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC3+ ettlер Toledo (Швейцария) в атмосфере воздуха с расходом 50 мл/мин в тигле из Al₂O₃ объемом 150 мкл. Диапазон измерений составлял 25–1000°C, скорость сканирования – 10°/мин.

Расчеты

В экспериментах, проведенных в проточном реакторе, определяли массу жидкого катализатора и привес абсорбента в абсорбционной склянке за счет абсорбированного метанола (взвешиванием интегральных проб) и объем выделившегося газа (по показаниям сухого газосчетчика). Отсутствие метиловых эфиров глицерина и ДМЭ в абсорбенте было подтверждено отдельно проведенными контрольными измерениями. Состав газовой пробы определяли методом ГХ на насадочных колонках, что позволяло рассчитать массу ДМЭ и метанола, покинувших установку с газовой фазой. Стабильный жидкий катализатор и абсорбент (глицерин) из

абсорбера анализировали методом капиллярной ГХ, определяя массовые доли глицерина и его метиловых эфиров и глицерина. Массы непрореагировавшего метанола и выделившейся воды определяли по стехиометрии реакции, учитывая измеренные выходы ДМЭ и метиловых эфиров глицерина.

Конверсию глицерина (X), выходы продуктов (Y) и селективность (S) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X = \frac{\text{Израсходованный субстрат, моль}}{\text{Исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$Y = \frac{\text{Сформированный продукт, моль}}{\text{Исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$S = \frac{\text{Сформированный продукт, моль}}{\text{Израсходованный субстрат, моль}} \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку одной из основных задач настоящей работы было установление основных закономерностей, наблюдаемых в процессе синтеза метиловых эфиров глицерина из метанола и глицерина в реакторе с неподвижным слоем цеолитного катализатора, расчеты и опыты проводили с учетом четырех главных параметров, определяющих условия синтеза: температура в реакторе; давление в реакторе; время контакта (определяемое объемной скоростью подачи сырья, ОСПС); состав исходной смеси (избыток метанола в расчете на глицерин).

В процессе синтеза метиловых эфиров из глицерина и метанола параллельно с основной реакцией (между метанолом и глицерином) протекает побочная реакция – образование диметилового эфира (ДМЭ). Поскольку целевыми продуктами процесса являлись эфиры глицерина, был интересен поиск таких режимов синтеза, при которых выход эфиров глицерина максимален при минимальном выходе ДМЭ.

Очевидно, что равновесный выход ДМЭ в рассматриваемой системе определяется в том числе комбинацией температуры и давления в реакторе: критическая точка ДМЭ наблюдается при $T_{кр} = 128^\circ\text{C}$ и $P_{кр} = 5.4$ МПа. В данном исследовании мы

рассматривали синтез эфиров глицерина при температурах $140\text{--}180^\circ\text{C}$, что превышает критическую температуру только ДМЭ, но не метанола (критические параметры метанола: 240°C , 8.1 МПа). Следовательно, при давлениях ниже 5.4 МПа выделяющийся ДМЭ должен находиться главным образом в газообразном состоянии; повышение давления до $5.0\text{--}7.0$ МПа должно сопровождаться переходом этого соединения в составе реакционной смеси в сверхкритическое состояние. Ранее возможность использования сверхкритического ДМЭ для О-метилования спиртов была описана в работе [25]: было показано, что ДМЭ, как алкилирующий агент, не уступает метанолу по скорости реакции при проведении процесса в среде сверхкритического CO_2 . Синтез метиловых эфиров глицерина из соответствующих полиола и спирта описан в работе [2]. Во всех рассмотренных нами режимах метанол находился в реакторе в докритическом состоянии, будучи распределенным между жидкой и паровой фазами.

Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от давления в различных режимах реакции имела экстремальный характер (рис. 2а, б). При $T = 160^\circ\text{C}$ повышение давления с 3.0 до 5.0 МПа сопровождалось повышением $X_{ГЛ}$ и $Y_{ДМЭ}$ с 7.3 и 11.5 до 17.0 и 25.3 мол. % соответственно. При дальнейшем увеличении давления до 7.0 МПа оба показателя снижались до 10.8 и 18.8 мол. %. Мольное соотношение $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$ соответствовало весовому избытку метанола в 3.48 г/г в расчете на глицерин. Следовательно, например, для точки 160°C , 3.0 МПа, 0.5 ч⁻¹ (рис. 2а) в расчете на 100 г исходного глицерина было получено 7.3 г МЭГ и 40.1 г ДМЭ; соотношение этих масс (α) составило 5.47 г/г. Это же соотношение α для давлений 5.0 и 7.0 МПа составило 5.18 и 6.06 г/г соответственно. Таким образом, в условиях проведения реакции при $T = 160^\circ\text{C}$ и $P = 5.0$ МПа процесс являлся оптимальным как с точки зрения производительности (при этом давлении она максимальна), так и с точки зрения селективности. При температуре 180°C (рис. 2б) значения коэффициента α составило 4.1 , 5.9 и 7.0 г/г соответственно. Следовательно, при $T = 180^\circ\text{C}$ и $P = 3.0$ МПа достигалась еще более высокая селективность превращения глицерина в параллельной реакции образования ДМЭ. Это соотношение – наиболее низкое из всех режимов

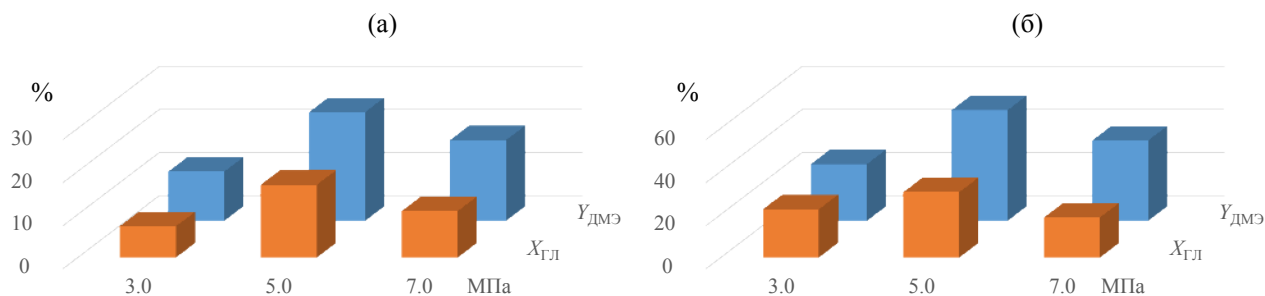


Рис. 2. Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от давления в реакторе: а – при 160°C; б – при 180°C. Условия опыта: ОСПС = 0.5 ч⁻¹, CH₃OH : ГЛ = 10 : 1 (мол.).

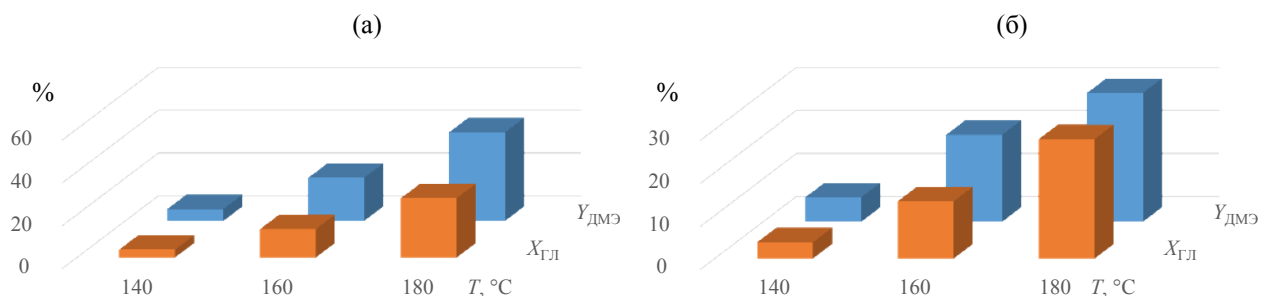


Рис. 3. Зависимость конверсии глицерина и выхода ДМЭ от температуры: а – при $P = 5.0$ МПа; б – при $P = 7.0$ МПа. Условия опыта: ОСПС = 1.0 ч⁻¹, CH₃OH : ГЛ = 10 : 1 (мол.).

(при температурах 140, 160 и 180°C, давлениях 3.0, 5.0, 7.0 МПа, ОСПС = 0.5 и 1.0 ч⁻¹ и соотношении метанол : глицерин = 10 : 1). Таким образом, повышение давления выше 5.0 МПа с целью перевода ДМЭ из газообразного состояния в сверхкритическое сопровождается лишь увеличением скорости образования ДМЭ без увеличения конверсии глицерина; здесь, по-видимому, основным фактором являлось увеличение концентрации метанола в жидкой фазе, непосредственно контактирующей с катализатором в пленочном режиме синтеза.

Конверсия глицерина и выход ДМЭ закономерно возрастают с повышением температуры (рис. 3а, б). Повышение температуры при постоянном давлении реакции теоретически имеет двоякий эффект: повышает концентрацию метанола и ДМЭ в паровой фазе и увеличивает скорость всех протекающих реакций. Соотношение валовых выходов МЭГ и ДМЭ (α) при 5.0 МПа практически не менялось с повышением температуры, составляя для всех трех режимов около 5.2 г/г; следовательно

в указанном режиме описанные факторы являются взаимно компенсирующими. В других режимах, например при $P = 7.0$ МПа и CH₃OH : ГЛ = 10 : 1 мол. (рис. 3б) повышение температуры с 160 до 180°C сопровождалось снижением соотношения α с 6.0 до 4.6 г/г. Аналогичное снижение α (с 6.3 до 4.2 г/г) наблюдали и в режимах при $P = 7.0$ МПа и CH₃OH : ГЛ = 5 : 1 мол. Отсюда можно заключить, что предпочтительным является ведение процесса при более высоких температурах, позволяющее помимо повышения скорости реакции сохранить на том же уровне или повысить селективность МЭГ.

О влиянии ОСПС и соотношения CH₃OH : ГЛ можно судить по данным, представленным в табл. 1. Селективность по моноэфирам (относительно диэфиров) колебалась в основном в диапазоне 80–88 мол. %, практически не меняясь в зависимости от условий. Единственной прослеживаемой взаимосвязью является снижение $S_{моно}$ с ростом $X_{ГЛ}$, что типично для последовательной реакции образования диметилowych эфиров глице-

Таблица 1. Зависимость показателей процесса синтеза метиловых эфиров от величины давления, объемной скорости подачи и состава сырья. $T = 180^\circ\text{C}$

CH ₃ OH : ГЛ	5			10			5			10		
	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0
P , МПа	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0	3.0	5.0	7.0
ОСПС, ч ⁻¹	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$Y_{\text{ДМЭ}}$	11.7	11.2	29.6	19.5	41.6	29.0	19.3	13.9	24.5	26.5	51.5	37.5
$X_{\text{ГЛ}}$	8.9	5.7	6.6	16.3	27.8	21.7	10.8	7.4	10.2	22.5	30.5	18.7
$S_{\text{моно}}$	86.8	93.4	91.4	82.2	79.4	83.1	87.2	87.5	87.9	79.7	81.3	83.5
α , г/г	2.3	3.4	7.7	4.1	5.2	4.6	3.1	3.3	4.2	4.1	5.9	7.0

рина: так, максимальное значение $S_{\text{моно}} = 93.4\%$ наблюдалось для $X_{\text{ГЛ}} = 5.7\%$, в то время как при $X_{\text{ГЛ}} = 28\text{--}31\%$ селективность по моноэфирам составляла лишь $79\text{--}80\%$. В остальном же увеличение избытка метанола во всех случаях приводило к возрастанию $X_{\text{ГЛ}}$. При этом соотношение α для режимов с равными значениями конверсии глицерина (свыше 10%) всегда оказывалось ниже для режимов с большим избытком метанола.

Менее очевидный характер носило влияние ОСПС на материальный баланс процесса. Возрастание времени контакта должно сопровождаться ростом выходов продуктов – при условии, что не

достигнуты их равновесные концентрации. В данном случае в режимах при $T = 180^\circ\text{C}$ и $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$ мол. снижение ОСПС вдвое с 1.0 до 0.5 ч^{-1} не приводило к росту $X_{\text{ГЛ}}$, но сопровождалось возрастанием коэффициента α , что наблюдалось при всех трех давлениях процесса ($3.0, 5.0$ и 7.0 МПа). Так, например при 180°C , 5.0 МПа и $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10$ мол. практически равные конверсии глицерина (27.8 и 30.5%) достигались при ОСПС = 1.0 и 0.5 ч^{-1} ; при этом в последнем случае было получено на 13% больше ДМЭ на единицу массы полученных МЭГ. При этом первый из этих режимов (при ОСПС = 1.0 ч^{-1}) характеризовался двукратной производительностью реактора относительно второго. Таким образом, максимальной производительности процесса синтеза отвечают более высокие избытки метанола, при этом после определенного значения увеличение времени контакта малоэффективно.

Таблица 2. Материальный баланс процесса синтеза метиловых эфиров глицерина. $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 5.0$ МПа, ОСПС = 1.0 ч^{-1} , $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$ мол.

Показатель	Масса, г	Количество вещества, ммоль
Взято		
Метанол	347.8	10869.6
Глицерин	100.0	1087.0
Получено		
Метанол	191.6	5987.2
Глицерин	72.2	784.7
ДМЭ	103.9	2258.9
Метиловые эфиры глицерина (МЭГ), в том числе	32.9	302.3
1-ММЭГ	20.7	195.7
2-ММЭГ	4.7	44.4
1,3-ДМЭГ	3.6	30.0
1,2-ДМЭГ	3.9	32.3

В качестве оптимального режима синтеза метиловых эфиров глицерина в проточном реакторе был выбран режим $T = 180^\circ\text{C}$, $P = 5.0$ МПа, ОСПС = 1.0 ч^{-1} и $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$ мол. В этом режиме конверсия глицерина $X_{\text{ГЛ}}$ составила 27.8% ; выход ДМЭ на метанол ($Y_{\text{ДМЭ}}$) составил 41.6% , селективность по моноэфирам ($S_{\text{моно}}$) достигала 79.4% . По полученным данным был рассчитан материальный баланс процесса (табл. 2).

Как видно из представленных данных, выходы ДМЭ на метанол и МЭГ на глицерин составили порядка $30 \text{ мас. } \%$. Среди метиловых эфиров глицерина главным продуктом был 1-ММЭГ, на долю которого пришлось $64.7 \text{ мол. } \%$ от всех образовавшихся МЭГ. Понятно, что описанный режим с точки зрения перспектив промышленной реализа-

Таблица 3. Сравнительные характеристики образцов свежего и отработанного цеолитного катализатора

Образец	Метод БЭТ					Количество десорбированного NH ₃ , мкмоль/г			ТГА потеря массы в интервале 400–650°C, мас. %
	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{общая}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$d_{\text{мезо-поры}}$, нм	слабые центры	сильные центры	общая кислотность	
Свежий	568.9	507.1	0.405	0.210	28.3	621	391	1012	1.80
Отработанный	60.0	–	0.204	–	33.5	311	128	439	10.21

ции не имеет достаточной производительности по целевым МЭГ ввиду относительно низкого выхода. Кроме того, нерешенным остается вопрос получения значительных количеств ДМЭ. В случае, если ДМЭ может считаться целевым продуктом реакции, значительный выход этого соединения в синтезе МЭГ не составляет проблем. В том случае, если образование ДМЭ нежелательно, требуются решения по рециркуляции этого соединения в указанном процессе.

Для того чтобы проследить изменение физико-химических свойств катализатора с течением времени, были оценены текстурные характеристики, кислотность и удельная доля углеродных отложений для свежего и отработанного катализатора. Текстурные характеристики были исследованы низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота по методу БЭТ. Изотерма адсорбции для свежего образца цеолитного катализатора в соответствии с классификацией ИЮПАК относится к изотерме типа I в интервале низких давлений и IV типа в интервале высоких давлений, а значит образец содержит как микро-, так и мезопоры. Изотерма отработанного цеолита относится к IV типу изотермы, что говорит о мезопористой структуре образца. Из табл. 3 видно, что поверхность отработанного катализатора претерпела значительные изменения – пропала микропористая структура, площадь поверхности которой составляет 89% от общей площади образца. Однако, несмотря на уменьшение общей площади поверхности почти в 10 раз, не наблюдалось значительного падения каталитической активности катализатора, а значит можно предположить, что процессы, связанные с образованием моно-, диметилловых эфиров глицерина и ДМЭ,

протекают главным образом в мезо- и макропорах цеолитного катализатора.

Кислотность образцов цеолитных катализаторов была оценена методом температурно-программируемой десорбции аммиака. Низкотемпературная область до 250°C характерна для десорбции физически адсорбированных молекул аммиака, а также для десорбции аммиака со слабых кислотных центров. Высокотемпературная область – 350–550°C свойственна десорбции молекул аммиака с сильных кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Для отработанного катализатора, исходя из табл. 3, наблюдается общее уменьшение кислотности почти в 2.5 раза; при этом кислотность сильных центров уменьшилась в 3 раза. Падение кислотности цеолитного катализатора не привело к заметному уменьшению каталитической активности (в экспериментах в проточном реакторе), поэтому, учитывая результаты БЭТ, можно предположить, что недоступными стали слабые и сильные кислотные центры, располагающиеся в микропорах.

Сопоставляя кривые ТГА (в среде воздуха) для двух образцов катализатора – исходного и отработанного – можно прийти к выводу о том, что отработанный катализатор содержит определенное количество углеродистых отложений. Так, потеря массы свежего образца в диапазоне 400–650°C (1.8 мас. %), очевидно, связана с потерей наиболее прочно удерживаемой воды (так называемой структурно-связанной); при этом в указанном температурном диапазоне не наблюдалось явного экзо- или эндотермического эффекта на кривой ДСК. Напротив, для отработанного образца наблюдали четко выраженный экзотермический эффект с максиму-

Таблица 4. Контрольные эксперименты с использованием свежего и регенерированного катализатора. $T = 180^\circ\text{C}$, давление $\text{N}_2 = 1.5$ МПа, время = 6 ч, $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ} = 10 : 1$ мол, навеска катализатора 4 мас. %

Образец катализатора	Контрольный эксперимент, %		
	$Y_{\text{ДМЭ}}$	$X_{\text{ГЛ}}$	$S_{\text{моно}}$
Свежий	16.1	6.4	83.7
Регенерированный	14.3	6.4	87.8

мом около 500°C ; такая картина является характерной для окисления углеродистых отложений, количество которых может быть оценено в 8.4%. По полученным результатам ТГА была определена оптимальная температура окислительной регенерации катализатора. Отработанный катализатор, выгруженный из реактора лабораторной установки, был регенерирован прокаливанием в муфельной печи в воздушной среде.

Для оценки повторного использования цеолитного катализатора в проточной установке после 300 часов реакции были проведены контрольные эксперименты в реакторе смешения периодического действия с исходным и регенерированным образцами цеолитного катализатора (табл. 4). В каждом случае при 180°C $X_{\text{ГЛ}}$ для двух параллельных измерений составила 6.7%, при этом также наблюдались близкие значения $Y_{\text{ДМЭ}}$ и $S_{\text{моно}}$.

Полученные результаты позволяют заключить, что активность цеолитного катализатора, используемого в синтезе метиловых эфиров глицерина из метанола и глицерина, может быть в полной мере восстановлена путем окислительной регенерации.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен синтез метиловых эфиров глицерина (МЭГ) из глицерина и метанола в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора на основе цеолита ВЕА. Описаны закономерности изменения выходов продуктов и селективности процесса в зависимости от температуры ($140\text{--}180^\circ\text{C}$), давления (3.0–7.0 МПа), объемной скорости подачи сырья ($0.5\text{--}1.0$ ч⁻¹) и соотношения $\text{CH}_3\text{OH} : \text{ГЛ}$ (5–10 мол.). Сформулированы основные принципы подбора оптимизированного режима процесса. Для режима, характеризующегося

максимальной конверсией глицерина ($X_{\text{ГЛ}} = 27.8\%$) составлен материальный баланс процесса. Охарактеризованы свежий и отработанный катализаторы процесса; установлено, что в процессе реакции происходит образование углеродистых отложений на поверхности катализатора (около 8% отложений после 300 ч работы), которые снижают удельный объем пор (в первую очередь микропор). Показана возможность полного восстановления активности отработанного цеолитного катализатора окислительной регенерацией при температуре 600°C .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХС РАН: с.н.с. К.Б. Голубеву за анализ газовой фазы методом ГХ-ДТП/ПВД, в.н.с. Р.С. Борису за проведение анализа жидкой фазы методом ГХ-МС, с.н.с. Г.А. Шандрюку за проведение термogravиметрического анализа образцов цеолитных катализаторов, ст. лаб. В.В. Малявину за проведение низкотемпературной адсорбции–десорбции методом БЭТ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Порукова Юлиана Ивановна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

Кожевников Андрей Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7777-5267>

Лаврентьев Владимир Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Порсин Александр Андреевич, к.х.н., м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6393-1134>

Князева Мария Игоревна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9054-0905>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demirbaş A. Production of biodiesel from algae oils // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2008. V. 31. P. 163–168. <https://doi.org/10.1080/15567030701521775>
2. Sakdasri W., Ngamprasertsith S., Saengsuk P., Sawangkeaw R. Supercritical reaction between methanol and glycerol: the effects of reaction products on biodiesel properties // Energy Conversion and Management: X. 2021. V. 12. 100145. <https://doi.org/10.1016/J.ECMX.2021.100145>
3. Pinto B.P., De Lyra J.T., Nascimento J.A.C., Mota C.J.A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel // Fuel. 2016. V. 168. P. 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
4. Samoïlov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C₃–C₄ alkyl(idene) substituents // Fuel. 2020. V. 280. 118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
5. Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N. Etherification of glycerol with propylene or 1-butene for fuel additives // Scientific World J.. 2017. V. 2017. ID 4089036. <https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
6. Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: influence on EN 14214 quality parameters // Fuel. 2010. V. 89. P. 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
7. Bozkurt Ö.D., Yilmaz F., Bağlar N., Çelebi S., Uzun A. Compatibility of di- and tri-*tert*-butyl glycerol ethers with gasoline // Fuel. 2019. V. 255. ID 115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
8. Самойлов В.О., Столоногова Т.И., Рамазанов Д.Н., Тюрина Е.В., Лаврентьев В.А., Порукова Ю.И., Чернышева Е.А., Капустин В.М., Трет-бутиловые эфиры возобновляемых диолов как оксигенатные добавки к автомобильным бензинам // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 220–230. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020065>. Samoïlov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E.V., Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. *tert*-Butyl ethers of renewable diols as oxygenated additives for motor gasoline. Part I: Glycerol and propylene glycol ethers // Petrol. Chemistry. 2023. P. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>
9. Ikizer B., Oktar N., Dogu T. Etherification of glycerol with C₄ and C₅ reactive olefins // Fuel Processing Technology. 2015. V. 138. P. 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.039>
10. Garcia J.I., Garcia-Marin H., Pires E. Glycerol based solvents: synthesis, properties and applications // Green Chemistry. 2014. V. 16. P. 1007–1033. <https://doi.org/10.1039/c3gc41857j>
11. Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., García J.I., Pires E. Glycerol-derived solvents: synthesis and properties of symmetric glyceryl diethers // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 13004–13014. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02105>
12. Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., Pires E., García J.I. Glycerol as a source of designer solvents: physicochemical properties of low melting mixtures containing glycerol ethers and ammonium salts // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. P. 28302–28312. <https://doi.org/10.1039/c7cp04987k>
13. Koshchii S.V. Optimization of synthesis of mono-O-methylglycerol isomers // Russian J. of Applied Chemistry. 2002. V. 75. P. 1434–1437. <https://doi.org/10.1023/A:1022224828164>
14. Garcia J.I., Pires E., Aldea L., Lomba L., Perales E., Giner B. Ecotoxicity studies of glycerol ethers in *Vibrio fischeri*: checking the environmental impact of glycerol-derived solvents // Green Chemistry. 2015. V. 17. P. 4326–4333. <https://doi.org/10.1039/C5GC00857C>
15. Moity L., Molinier V., Benazzouz A., Joossen B., Gerbaud V., Aubry J.M. A “top-down” *in silico* approach for designing ad hoc bio-based solvents: application to glycerol-derived solvents of nitrocellulose // Green Chemistry. 2016. V. 18. P. 3239–3249. <https://doi.org/10.1039/c6gc00112b>
16. Moity L., Shi Y., Molinier V., Dayoub W., Lemaire M., Aubry J.M. Hydrotropic properties of alkyl and aryl glycerol monoethers // J. of Physical Chemistry B. 2013. V. 117. P. 9262–9272. <https://doi.org/10.1021/jp403347u>
17. Leal-Duaso A., Mayoral J.A., Pires E. Steps forward toward the substitution of conventional solvents in the Heck–Mizoroki coupling reaction: glycerol-derived ethers and deep eutectic solvents as reaction media // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 13076–13084. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04862>
18. Sutter M., Dayoub W., Metay E., Raoul Y., Lemaire M. 1,2,3-Trimethoxypropane and glycerol ethers as bio-sourced solvents from glycerol: synthesis by solvent-free phase-transfer catalysis and utilization as an alternative solvent in chemical transformations // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 2893–2904. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300458>
19. Qian S., Liu X., Emel'yanenko V.N., Sikorski P., Kammakam I., Flowers B.S., Jones T.A., Turner C.H., Verevkin S.P., Bara J.E. Synthesis and properties of 1,2,3-triethoxypropane: a glycerol-derived green solvent candidate // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 20190–20200. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0C03789>

20. *Jia G., Zhang Y., Liu L., Li Y., Lv B.* Gas-phase catalytic dehydration of glycerol with methanol to methyl glyceryl ethers over phosphotungstic acid supported on alumina // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 29370–29379. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1C02891>
21. *Bruniaux S., Varma R.S., Len C.* A novel strategy for selective O-methylation of glycerol in subcritical methanol // *Front. Chem*. 2019. V. 7. P. 357. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00357>
22. *Ikura M.* Conversion of glycerol to naphtha-range oxygenates // Patent US № 2010/0016641. 2010.
23. *Samoilov V.O., Maximov A.L., Stolonogova T.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Karpunina A.O.* Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part I: Comparison between solketal and its methyl ether // *Fuel*. 2019. V. 249. P. 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.098>
24. *Chang J.S., Da Lee Y., Chou L.C.S., Ling T.R., Chou T.C.* Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2012. V. 51. P. 655–661. <https://doi.org/10.1021/ie201612t>
25. *Gooden P.N., Bourne R.A., Parrott A.J., Bevinakatti H.S., Irvine D.J., Poliakoff M.* Continuous acid-catalyzed methylations in supercritical carbon dioxide: comparison of methanol dimethyl ether and dimethyl carbonate as methylating agents // *Org. Process. Res. Dev*. 2010. V. 14. P. 411–416. <https://doi.org/10.1021/op900307w>