

Дзержинский политехнический институт (филиал)  
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Нижегородский государственный технический  
университет им. Р. Е. Алексеева»

На правах рукописи

**Белоусов Артем Сергеевич**

**Разработка высокоэффективной технологии  
получения акролеина из растительного сырья**

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Данов С. М.

**Дзержинск – 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АКРОЛЕИНА	8
1.1 Каталитическая альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом	9
1.2 Парофазное окисление пропилена	10
1.3 Дегидратация глицерина	12
1.3.1 Жидкофазная дегидратация глицерина	14
1.3.2 Парофазная дегидратация глицерина	17
1.3.3 Другие способы и катализаторы получения акролеина из глицерина	24
1.4 Постановка задачи	26
2 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН	28
2.1 Парофазная дегидратация глицерина в присутствии цеолитов и «суперкислот»	29
2.2 Парофазная дегидратация глицерина в присутствии катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35
2.3 Исследование влияния температуры на активность и стабильность катализаторов А-64 и АП-64 в процессе парофазной дегидратации глицерина	39
3 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ГАММА-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	41
3.1 Исследование влияния условий осаждения псевдобемита на основные показатели процесса дегидратации глицерина	45
3.2 Влияние порообразующих добавок на стадии осаждения на активность и стабильность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе дегидратации глицерина	47
3.3 Исследование влияния природы пептизирующей кислоты на основные показатели процесса дегидратации глицерина	48

3.4 Исследование влияния температуры прокаливания на основные показатели процесса дегидратации глицерина	49
3.5 Модифицирование гамма-оксида алюминия как метод регулирования его каталитической активности и стабильности в процессе дегидратации глицерина	51
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН	57
4.1 Исследование влияния температуры на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин	57
4.2 Исследование влияния концентрации глицерина в исходной реакционной массе на основные показатели процесса парофазной дегидратации	58
4.3 Исследование кинетических закономерностей и построение математической модели процесса парофазной дегидратации глицерина	60
4.3.1 Определение области протекания процесса парофазной дегидратации глицерина	60
4.3.2 Построение математической модели процесса парофазной дегидратации глицерина	63
5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКРОЛЕИНА ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ГЛИЦЕРИНА	72
5.1 Принципиальная технологическая схема получения акролеина	72
5.2 Техничко-экономический анализ разрабатываемой технологии получения акролеина	74
6 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА	77
6.1 Реагенты и материалы	77
6.1.1 Исходные вещества	77
6.1.2 Прочие вещества	77
6.2 Методика подготовки цеолитов	79
6.3 Методика подготовки катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	79

6.4	Методика приготовления сульфатированных оксидов	79
6.5	Методика приготовления катализаторов на основе $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80
6.5.1	Приготовление $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с различным значением pH среды в конце стадии осаждения псевдобемита	80
6.5.2	Приготовление $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с добавлением порообразователей на стадии осаждения псевдобемита	81
6.5.3	Приготовление $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пептизацией псевдобемита различными органическими кислотами	81
6.5.4	Приготовление $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> различной термообработкой псевдобемита	82
6.5.5	Модифицирование $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> различными добавками	82
6.6	Методики экспериментов и анализа	83
6.6.1	Методика экспериментов по сравнению каталитической активности и стабильности различных систем	83
6.6.2	Методика экспериментов по исследованию влияния температуры на активность и стабильность катализаторов А-64 и АП-64 в процессе парофазной дегидратации глицерина	85
6.6.3	Методика экспериментов по сравнению каталитической активности и стабильности синтезированных катализаторов	85
6.6.4	Методика экспериментов по исследованию влияния температуры на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин	86
6.6.5	Методика экспериментов по исследованию влияния концентрации глицерина в исходной реакционной массе на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина	87
6.6.6	Методика экспериментов по определению области протекания процесса парофазной дегидратации глицерина	87
6.6.7	Методика кинетических экспериментов	88
6.6.8	Методика газохроматографического анализа	89
6.6.9	Методика определения пористой структуры и удельной поверхности катализаторов	89

6.6.10 Методика определения кислотных свойств катализаторов	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	94
ПРИЛОЖЕНИЯ	115

## ВВЕДЕНИЕ

Акролеин и его производные используются в производстве акриловой кислоты, метионина 1,3-пропандиола, пиридина, глутаральдегида,  $\beta$ -пиколина, акрилонитрила, лекарственных препаратов, гербицидов, ароматизаторов и пластификаторов.

В настоящее время основным промышленным способом получения акролеина является парциальное парофазное окисление пропилена в присутствии мультикомпонентных катализаторов. Данный способ имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются: высокая стоимость пропилена; низкая экологичность производства за счет образования оксидов углерода; сложность выделения и очистки товарного акролеина за счет образования большого количества побочных продуктов (уксусная кислота, ацетальдегид, малеиновый ангидрид и др.).

Кроме того, в 2008-2012 гг. в среднем около 54 % продаж пропилена расходовалось для выпуска полипропилена. В ближайшие годы доля пропилена, используемого для выпуска полипропилена, будет расти, т.к. в скором времени в России планируется ввести в эксплуатацию несколько крупных производств данного полимера. По оценкам BusinesStat, в 2017 г. доля пропилена для переработки в полипропилен составит 75 %. Другие потребляющие пропилен отрасли также будут активно развиваться. По мнению экспертов рынка, в ближайшие годы к числу потребителей пропилена прибавятся еще производители полиуретанов.

Таким образом, в современных условиях ужесточения экологических требований к химическим производствам в последние годы резко интенсифицировались исследовательские работы по использованию возобновляемого растительного сырья для получения акролеина. Одним из наиболее перспективных путей решения данной задачи является получение акролеина дегидратацией глицерина, избыток которого в последние годы сформировался на мировом рынке в связи с резким ростом объемов производства биодизеля.

В настоящее время процесс дегидратации глицерина предлагается проводить в жидкой или паровой фазе в присутствии катализаторов кислотного типа. Анализ представленных в литературе данных показал, что предложено значительное количество катализаторов дегидратации глицерина, однако большинство из них характеризуются либо низкой активностью и селективностью, либо имеют малый срок службы за счет дезактивации поверхности катализаторов продуктами осмоления. Кроме того, следует отметить, что в большинстве опубликованных работ процесс проводят на порошкообразных катализаторах в среде инертных газов, что труднореализуемо в промышленности и приводит к увеличению затрат на производство акролеина.

Настоящая работа посвящена разработке новой высокоэффективной технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на гетерогенном катализаторе БАО-1 ( $0.5\text{V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). При этом были решены следующие задачи:

1. Исследовано влияние кислотности и структурных свойств катализаторов на основные показатели процесса дегидратации глицерина.
2. Разработан новый активный катализатор процесса парофазной дегидратации глицерина.
3. Исследованы основные закономерности и определены оптимальные условия проведения процесса.
4. Изучены кинетические закономерности процесса и разработана математическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные.
5. Разработана принципиальная технологическая схема получения акролеина из растительного сырья.
6. Проведен сравнительный технико-экономический анализ разработанной технологии и технологии, основанной на окислении пропилена.

Работа выполнена в рамках проекта госзадания Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева (договор № 10.1686.2014/К) и при поддержке Министерства образования и науки РФ (постановление № 218, договор № 02.G25.31.0119).

## 1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АКРОЛЕИНА

Акролеин является исходным сырьем для получения широкого ряда ценных продуктов. Основным направлением переработки акролеина является производство акриловой кислоты, используемой при производстве суперабсорбентов, акриловых эмульсий в лакокрасочной промышленности, буровых реагентов, полиакрилонитрильных волокон и акрилатных каучуков, строительных смесей и клеев. В 2010 г. мировое производство акриловой кислоты составило 5,1 млн. тонн [1]. Другим важным направлением переработки является производство метионина, используемого в качестве кормовой добавки [2], мировая потребность в котором оценивается в 450-500 тыс. тонн в год и постоянно возрастает [3].

Акролеин и его производные используются в производстве 1,3-пропандиола, пиридина, глутаральдегида,  $\beta$ -пиколина, акрилонитрила [4-7], используется в качестве исходного сырья для получения лекарственных препаратов, гербицидов, ароматизаторов и пластификаторов.

Известны следующие способы получения акролеина [8]:

- каталитическая альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом;
- парофазное окисление пропилена;
- парофазное окисление пропана;
- дегидратация глицерина.

Крупнейшими мировыми производителями акролеина являются компании Degussa (группа компаний Evonik Industries), DOW Chemical, Adisseo, Arkema, Sumitomo Chemical, Daicel. Объемы производства акролеина в 2012 г. компаниями западной Европы, США и Японии представлен в таблице 1.1 [9, 10].



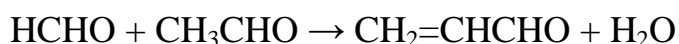
## Производство акролеина в странах западной Европы, США и Японии

Производитель	Объем производства, тонн в год
Degussa (группа компаний Evonik Industries)	150000
DOW Chemical	80000
Adisseo	80000
Arkema	70000
Sumitomo Chemical	35000
Daicel	10000

Единственным в России производителем акролеина и акриловой кислоты является ОАО «Акрилат» (г. Дзержинск). Мощность производства акриловой кислоты эфирного качества составляет 25000 тонн в год, полимерного качества – 1000 тонн в год.

### 1.1 Каталитическая альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом

Каталитическая альдольная конденсация формальдегида с ацетальдегидом была первым промышленным процессом получения акролеина [11-13].



Способ был разработан компанией Degussa и в 1940-1960 гг. был основным промышленным методом получения акролеина.

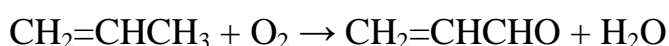
Метод заключается в пропускании 30 %-ного водного раствора формальдегида и ацетальдегида в соотношении 1:1 или 2:1 над силикагелем, пропитанным  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [11-13] при 300-320 °С. Выход акролеина достигает 80 %. Также были предложены катализаторы на основе смеси оксидов кремния и алюминия в различных соотношениях, в том числе и пропитанных раствором HF [14, 15].

Побочными продуктами процесса являются ацетон, пропиновый альдегид, метилэтилкетон. Выход акролеина зависит от кислотных свойств катализатора [16, 17].

Основными недостаткам процесса являются образование большого количества побочных продуктов и малый срок службы катализатора.

## 1.2 Парофазное окисление пропилена

В настоящее время парциальное парофазное окисление пропилена в присутствии гетерогенных мультикомпонентных катализаторов является основным промышленным способом получения акролеина [18, 19]:



Данный процесс является первой стадией крупнотоннажного промышленного производства акриловой кислоты и ее эфиров. В качестве побочных продуктов образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , уксусный альдегид, ацетальдегид, малеиновый ангидрид.

Среди индивидуальных оксидов наиболее активным и селективным катализатором парофазного окисления пропилена в акролеин является оксид меди (I) [18-20].

Среди множества сложных оксидных катализаторов окисления пропилена наибольшее распространение получили молибденсодержащие катализаторы [18, 19].

Индивидуальный оксид молибдена обладает низкой активностью в реакции окисления пропилена в акролеин [21, 22] и используется исследователями только для изучения активности и селективности катализатора от структуры поверхности. Повышение активности катализатора достигается путем введения добавок, среди которых наибольшее распространение получили оксиды висмута, кобальта и ванадия [18, 19, 23, 24]. Кроме того, добавка висмута повышает селективность образования акролеина в присутствии многокомпонентных молибденовых катализаторов  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Tl}_z$  и  $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Tl}_z\text{Ni}_6\text{Zn}_3$  [25].

В таблице 1.2 представлены основные показатели процесса окисления пропилена в паровой фазе с использованием промышленных катализаторов некоторых компаний.

Катализаторы процесса парофазного окисления пропилена в акролеин

Катализатор	T, °C	Конверсия пропилена, %	Выход акролеина, %	Компания-разработчик	Лит.
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_2\text{Bi}_{1.5}\text{Co}_{4.4}\text{K}_{0.06}\text{O}_x$	320	99.0	89.6	LG Chem.	[26]
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2.4}\text{Bi}_{1.08}\text{Co}_{9.6}\text{Al}_{1.48}\text{V}_{0.056}\text{Ag}_{0.1764}\text{Pd}_{0.0019}\text{K}_{0.064}\text{O}_x$	342	97.0	95.6	Sabir	[27]
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2.94}\text{Bi}_{0.8}\text{Co}_7\text{Si}_{1.52}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$	318	95.0	87.1	BASF	[28]
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1.3}\text{Bi}_{1.3}\text{Co}_6\text{Ni}_{2.0}\text{Si}_{2.0}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$	310	98.2	92.4	Nippon Shokubai	[29]
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{1.7}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{K}_{0.1}\text{O}_x$	346	97.0	84.8	Nippon Kayaku	[30]
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{0.6}\text{Bi}_{1.0}\text{Co}_{3.3}\text{Ni}_{3.3}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Si}_{24}\text{O}_x$	315	98.5	90.1	Mitsubishi	[31]

Предложен также двухстадийный способ получения акролеина. На первой стадии получают пропилен окислительным дегидрированием пропана. На второй стадии происходит окисление образовавшегося пропилена до акролеина [32].

Метод парофазного окисления пропилена с получением акролеина имеет ряд существенных недостатков:

1. Достаточно высокая стоимость пропилена.
2. Низкая экологичность производства за счет образования заметных количеств оксидов углерода.
3. Сложность выделения и очистки товарного продукта за счет образования достаточного количества побочных продуктов.
4. Дефицит пропилена на рынке за счет увеличения выпуска полипропилена и полиуретанов.

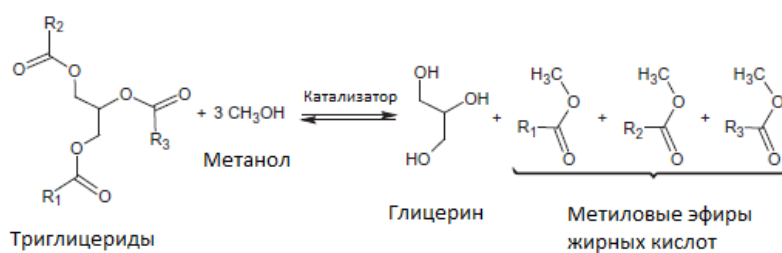
Известен способ прямого окисления пропана кислородом. Селективность образования акролеина в присутствии ванадомолибдата висмута с добавками серебра превышала 60 %, а конверсия пропана составила 13 % [18, 33]. Достаточно высокую активность в данном процессе показывают катализаторы на основе мо-

либдена и ванадия, промотированные теллуром [34-36]. Данный метод считается достаточно перспективным, однако изучение процесса прямого окисления пропана находится начальной стадии.

### 1.3 Дегидратация глицерина

В последние два десятилетия наблюдается резкий рост производства биодизеля, объем выпуска которого только в странах Евросоюза вырос за последние годы в 50 раз и достиг 9 млн. тонн в год.

Биодизель получают из растительного сырья каталитической переэтерификацией метанолом триглицеридов жирных кислот [37, 38]. При этом в качестве сопутствующего продукта образуется глицерин, масса которого составляет около 10 % от массы получаемого топлива:



Глицерин достаточно широко применяется в пищевой промышленности, при производстве моющих и косметических средств, пластмасс, в сельском хозяйстве и в других отраслях. Однако на сегодняшний день объёмы производства этого продукта стали многократно превышать объёмы его традиционной переработки (таблица 1.3 [39]).

Объем производства глицерина в различных отраслях промышленности

Сектор промышленности	Объем производства глицерина, тыс. тонн в год							
	1992	1995	1999	2003	2005	2006	2008	2010
Мыловарение	208	208	198	188	167	146	125	83
Производство жирных кислот	271	292	313	333	396	438	479	521
Производство биодизеля	0	42	42	167	375	521	1125	1583
Производство жирных спиртов	83	104	125	104	125	167	250	250
Суммарный объем производства	676	729	781	917	1125	1271	2000	2458

В результате на мировом рынке образовался значительный избыток глицерина, что привело к существенному снижению его стоимости. Если в 1996 г. глицерин в США стоил около 2200 USD/т, то в настоящее время цена на дистиллированный глицерин составляет 750 USD/т, а на сырой глицерин – 150-200 USD/т [40]. Одним из наиболее перспективных направлений переработки такого сырья является получение акролеина из глицерина [41-47]. По оценкам специалистов технология дегидратации глицерина составит существенную конкуренцию традиционной технологии на основе пропилена за счет использования потенциально более дешевого возобновляемого природного сырья и более высокой экологичности [3].

Технология получения акролеина из растительного сырья разрабатывается в настоящее время компаниями Nippon Shokubai, Nippon Kayaku, DOW Chemical, Evonik и Showa Denko.

В патенте [48] компании Schering Kahlbaum AG для получения акролеина было предложено использовать в качестве катализатора фосфат лития. Выход целевого продукта при температуре 400 °С составил около 65 %.

Groll G. и Hearne H.P.A. исследовали жидкофазную дегидратацию глицерина. В качестве катализатора использовался 8 %-ный водный раствор серной кислоты. Выход акролеина при температуре 190 °С составил 50 % [49].

В патенте [50] дегидратацию глицерина проводили в присутствии суспензии на основе ортофосфорной кислоты. При 286 °С степень превращения 95 %-ного водного раствора глицерина составила 72 %.

В настоящее время процесс дегидратации глицерина предлагается проводить в жидкой или паровой фазе в присутствии катализаторов кислотного типа.

### **1.3.1 Жидкофазная дегидратация глицерина**

В патенте [51] дегидратацию глицерина (10-40 % масс.) в жидкой фазе проводили при температуре 180-340 °С. Конверсия глицерина в данных условиях не превышала 25 %.

В [52] процесс получения акролеина в жидкой фазе осуществляли с использованием катализатора гидросульфат калия, суспендированного в органическом растворителе, состоящем из смеси глицерина и одного или более виниловых полимеров. Для приготовления указанной смеси использовали полипропилен, полибутилен, полиизобутилен, полиизопрен, полипентен и полистирол. Полученную массу перемешивали и нагревали до 150-350 °С. Выход акролеина в данных условиях достигал 70 %.

В патенте [53] было предложено использовать в качестве катализатора жидкофазной дегидратации глицерина соли щелочных металлов (калия, рубидия, цезия) и гетерополикислот (фосфорновольфрамовой и кремневольфрамовой). При 250-350 °С и мольном соотношении катализатор:глицерин = (0.1:1000)-(1.2:1000) выход акролеина составил 58.9-78.2 % при полной конверсии глицерина. Выход побочных продуктов (гидроксиацетона и уксусной кислоты) не превышал 10%.

В качестве катализаторов процесса получения акролеина в периодическом режиме жидкофазной дегидратацией глицерина в [54] использовались цеолиты H<sub>Y</sub>, H<sub>β</sub>, ZSM-23, SBA-15. Выход акролеина при температуре 250 °С и давлении 7 МПа составил 88 % после 10 ч проведения процесса при использовании H<sub>Y</sub>. Экспериментально было установлено, что при уменьшении мольного соотношения

Si/Al в структуре цеолита происходит увеличение активности каталитической системы.

Возможность использования в качестве катализаторов жидкофазной дегидратации глицерина гетерополикислот была рассмотрена в работах [55, 56]. Процесс проводили при атмосферном давлении и температуре 260-320 °С. При использовании кремниевовольфрамовой кислоты выход акролеина при 300 °С составил 72 % при полной конверсии глицерина. В качестве побочных продуктов образуются ацетол и уксусная кислота, выход которых не превышал 10 % [55]. Нанесение фосфорновольфрамовой кислоты на оксид алюминия позволяет увеличить выход акролеина (при 320 °С выход акролеина составил 92 %) [56].

В последние годы было опубликовано большое количество работ, посвященных изучению дегидратации глицерина с использованием воды в суб- или сверхкритическом состоянии [57-67].

Так, авторами [57] некаталитический процесс дегидратации глицерина изучался в реакторе периодического действия при температуре 200-400 °С и давлении 30 МПа. Выход акролеина не превышал 0.2 %, а основными образующимися продуктами в зависимости от условий процесса были ацетальдегид и аллиловый спирт.

В патентах [58-62] дегидратацию глицерина проводили с использованием сверхкритической воды. В частности, в патенте [61] жидкофазную дегидратацию осуществляли без использования катализатора при 275 °С и давлении 17 МПа. Выход акролеина в данных условиях составил 70 %.

В работе [63] процесс жидкофазной дегидратации глицерина в акролеин был изучен в проточном реакторе при температуре 350-475 °С и давлении 25-45 МПа. Выход акролеина в зависимости от условий процесса составлял от 10 % до 23 %.

В работах [64, 65] в качестве катализатора использовался сульфат цинка. Процесс проводили при температуре 300-390 °С и давлении 25-34 МПа. Выход целевого продукта составил 35-38 %.

Дегидратация глицерина в жидкой фазе была изучена при температуре 300-400 °С и давлении 25-34.5 МПа в присутствии катализатора – серной кислоты [66]. Было установлено, что при повышении температуры и давления происходит увеличение выхода целевого продукта. При температуре 400 °С и давлении 34.5 МПа селективность образования акролеина составила 81 %, а конверсия глицерина – 91 %.

Дегидратацию глицерина проводили в присутствии серной кислоты при температуре 350 °С и давлении 34.5 МПа. В данных условиях степень превращения глицерина составила 55 %, а селективность образования акролеина – 86 % [67].

В патентах [68-71] в качестве катализаторов дегидратации глицерина в жидкой фазе предлагается использовать ионные жидкости на основе имидазола, пиридина, четвертичных аммониевых солей. В частности, в патенте [69] процесс проводили в присутствии катализатора – ионной жидкости на основе пиридина. При 250-350 °С и мольном соотношении катализатор:глицерин = (0.5:100)-(1.2:100) выход акролеина составил 32-68 % при полной конверсии глицерина.

В таблице 1.4 представлены некоторые данные по жидкофазной дегидратации глицерина.

Таблица 1.4

Дегидратация глицерина в жидкой фазе

Катализатор	T, °C	P, МПа	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Лит.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250	7	89	99	[54]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	300	0.1	100	72	[55]
ZnSO <sub>4</sub>	360	25	50	75	[64]
ZnSO <sub>4</sub>	360	34	62	59	[65]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	34.5	92	81	[66]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	34.5	55	86	[67]

Главными недостатками, препятствующими реализации жидкофазного процесса в промышленности, являются высокая коррозионная активность среды, сложность аппаратного оформления, высокие энергетические затраты и образо-



вание большого количества отходов. Избежать указанных недостатков позволяет проведение процесса в паровой фазе в присутствии гетерогенных катализаторов.

### **1.3.2 Парофазная дегидратация глицерина**

В качестве катализаторов данного процесса предлагается использовать алюмосиликаты, цеолиты, оксиды металлов и гетерополикислоты [42, 44, 72].

В работах [73-78] процесс дегидратации проводили в присутствии цеолитов ZSM-5 и  $\beta$ . Селективность образования акролеина на начальном этапе при использовании цеолитов структуры ZSM-5 составляла 50-70 %, а конверсия глицерина не превышала 70-80 % [73, 75]. Со временем активность катализаторов на основе цеолитов ZSM снижалась, что объясняется образованием продуктов осмоления на поверхности катализатора.

Введение в структуру цеолита атомов меди позволяет повысить выход акролеина на начальном этапе [79]. Так, при 300 °C после 3 ч проведения процесса конверсия глицерина составляла 98 %, а селективность образования акролеина – 87 %.

Цеолит  $\beta$  [73, 75] обладает большей активностью и селективностью в процессах дегидратации по сравнению с ZSM-5, однако дезактивация цеолита с такой структурой происходит с гораздо большей скоростью, что обусловлено высокой концентрацией кислотных центров. Кроме того, конверсия глицерина и селективность образования акролеина зависят от площади внешней поверхности, размера частиц катализатора и температуры [85-88].

Цеолит Y характеризуется низкой концентрацией кислотных центров по сравнению со структурами ZSM-5 и  $\beta$  [75, 80], в результате чего снижается селективность образования акролеина и конверсия глицерина [81].

В работе [74] процесс парофазной дегидратации проводили в присутствии цеолита MCM-41. Выход акролеина составил 17 % при конверсии глицерина 35 %. Введение в структуру MCM-41 атомов циркония [82] привело к увеличению

конверсии глицерина и выходу целевого продукта, однако не позволило решить проблему быстрой дезактивации катализатора.

В работах [83, 84] изучалось влияние мольного соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на основные показатели процесса дегидратации глицерина в паровой фазе. Так, в [84] сообщается, что при увеличении данного соотношения конверсия глицерина и селективность образования акролеина уменьшаются, что обусловлено уменьшением концентрации кислотных центров в структуре цеолита. Эти данные подтверждаются в работе [85], авторы которой использовали в качестве катализаторов дегидратации глицерина цеолиты структуры MFI. При увеличении содержания кремния в каталитической системе селективность образования акролеина снижалась.

Дезактивация катализатора может быть снижена путем введения в структуру цеолита атомов редкоземельных металлов [86]. После обработки цеолита H- $\beta$  нитратом лантана конверсия глицерина за 7 ч проведения процесса снизилась на 40 % (без обработки – на 70 %), а селективность образования акролеина достигала 80 %. После такой обработки происходит перераспределение кислых центров по силе (в образце La/H- $\beta$  присутствуют преимущественно кислотные центры средней силы), что обуславливает более высокую стабильность и активность катализатора.

В таблице 1.5 обобщены некоторые данные по дегидратации глицерина в паровой фазе в присутствии цеолитов.

Таблица 1.5

Парофазная дегидратация глицерина в присутствии цеолитов

Катализатор	T, °C	t, ч	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Лит.
ZSM-5	315	12	26	44	[76]
β	315	10	29	34	[75]
MCM-41	315	-	35	49	[74]
ZSM-5+MCM-41	315	-	60	71	[74]
Zr/MCM-41	325	24	80	35	[82]
Y	315	10	13	29	[75]

Основной недостаток использования цеолитов и алюмосиликатов в качестве катализаторов дегидратации глицерина – их быстрая дезактивация.

В литературе достаточно широко представлены работы, авторы которых использовали в качестве катализаторов парофазной дегидратации глицерина гетеропокислоты. Так, в патенте [87] в качестве катализаторов процесса парофазной дегидратации глицерина было предложено использовать соли фосфорновольфрамовой кислоты с общей формулой  $Me_xH_yPW_{12}O_{40}$ , где Me – Cs, Rb, Ca, Fe, Zr, La, Hf, Bi. Было показано, что введение металла в структуру позволяет повысить активность используемого катализатора по сравнению с индивидуальными кислотами, однако не решает главной проблемы – быстрой дезактивации каталитической системы.

В патенте [88] гетерополикислоту в виде соли цезия наносили методом пропитки на оксид ниобия. Селективность образования акролеина достигает 90 %.

Высокая селективность образования акролеина (~ 95 %) достигалась при проведении процесса дегидратации глицерина в присутствии цезиевой соли фосфорвольфрамовой кислоты, модифицированной Pt, Pd и Ru [89]. Следует отметить, что при сохранении высокой селективности наблюдалось снижение конверсии глицерина до 50 % после 5 ч проведения процесса.

В работах [90-92] в качестве катализаторов процесса дегидратации глицерина было предложено использовать гетерополикислоты, нанесенные на оксид кремния. Эффективность работы катализатора зависит от размера пор оксида кремния. Увеличение размера пор приводит к повышению стабильности катализатора и селективности образования акролеина до 85 %. При использовании носителя с порами меньшего диаметра происходит быстрая дезактивация поверхности [90] за счет быстрого зауглероживания поверхности.

Применение в качестве катализатора процесса получения акролеина из глицерина в паровой фазе фосфорновольфрамовой кислоты, нанесенной на оксидную поверхность, было рассмотрено в патенте [93]. Наиболее перспективным является использование в качестве носителя оксида кремния. Селективность образования акролеина на начальном этапе составила 80 % при полной конверсии глицерина.

Применение в качестве катализаторов процесса дегидратации глицерина гетерополикислот, нанесенных на металлоксидную поверхность, было рассмотрено в работах [94-97]. Наиболее перспективным является использование в качестве носителей оксидов титана и циркония. Селективность образования акролеина на начальном этапе составила 75-80 % при полной конверсии глицерина.

В статье [98] процесс парофазной дегидратации глицерина проводили в присутствии гетерополикислот, нанесенных на активированный уголь. Так, при использовании катализатора  $10\%H_4SiW_{12}O_{40}/C$  конверсия глицерина после 5 ч составила 9 %, а селективность образования акролеина – 75 %.

Перевод гетерополикислоты в Cs-форму и нанесение полученного образца на оксид ниобия позволяет достичь высокого выхода акролеина [99]. Так, при 300 °С селективность образования акролеина после 10 ч составила 92 %, а конверсия глицерина – 91 %.

В таблице 1.6 представлены данные по парофазной дегидратации глицерина в присутствии гетерополикислот.

Таблица 1.6

Парофазная дегидратация глицерина в присутствии гетерополикислот

Катализатор	T, °C	t, ч	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Лит.
Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	300	3.5	57	66	[87]
Pt/Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	275	5	50	95	[89]
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /TiO <sub>2</sub>	280	-	94	80	[95]
H <sub>4</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /TiO <sub>2</sub>	280	-	90	50	[95]
RbSiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	250	3	100	94	[100]
KSiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	300	-	100	65	[101]
CsSiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	300	-	96	57	[101]

Большое количество работ было опубликовано с использованием в качестве катализаторов парофазной дегидратации глицерина оксидных систем.

В патентах [102, 103] для осуществления процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин использовали следующие катализаторы: 90%ZrO<sub>2</sub>-10%SO<sub>4</sub>; 91.5%ZrO<sub>2</sub>-8.5%PO<sub>4</sub>; 90.7%ZrO<sub>2</sub>-9.3%WO<sub>3</sub>. Наибольшую активность показал образец, в котором основными составляющими являются оксиды ZrO<sub>2</sub> и

WO<sub>3</sub>. Конверсия глицерина после 6.5 ч составила 100 % при селективности образования акролеина 73 %.

Ulgen A. с соавторами [104, 105] в качестве катализаторов процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин предложили использовать WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Максимальная селективность образования целевого продукта в 75 % наблюдалась при использовании образца WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Сульфатирование поверхности носителя [104] позволяет достичь более высокого выхода акролеина за счет увеличения поверхностной кислотности катализатора, однако это не решает проблемы быстрой дезактивации катализатора за счет образования на поверхности продуктов осмоления [106].

Введение оксида кремния в структуру WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> позволяет повысить активность и стабильность каталитической системы за счет образования более крупных пор [107]. При 300 °С после 145 ч проведения конверсия глицерина составляла 77 %, а селективность образования акролеина – 74 %.

Модифицирование поверхности оксидов алюминия и титана фосфат-ионами не позволяет получить высокий выход акролеина, так как полученные образцы обладают высокой кислотностью и быстро дезактивируются [108]. Однако промотирование фосфатированного оксида алюминия оксидами вольфрама и молибдена позволяет снизить дезактивацию катализатора [109]. Данные исследования позволили сделать вывод, что конверсия глицерина и селективность образования акролеина увеличиваются при увеличении общей кислотности каталитической системы. Кроме того, атомы переходных металлов позволяют эффективно удалять с поверхности образующиеся в ходе процесса продукты осмоления.

Возможность использования медьсодержащих оксидных катализаторов в процессе дегидратации глицерина была подробно исследована в работах [110, 111]. При использовании CuO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [110] конверсия глицерина после 5 ч проведения процесса составила 60 % при селективности образования акролеина 56 %.

В работе [112] была рассмотрена возможность использования смешанных оксидных каталитических систем SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

др. Среди испытанных контактов наибольшую стабильность показал катализатор, представляющий собой стехиометрическую смесь оксидов олова и титана. Падение конверсии глицерина после 10 ч проведения процесса составило всего 3 %, однако селективность образования акролеина не превышала 19 %. Высокая селективность (~ 50 %) была достигнута при использовании катализатора  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризующегося наличием сильных кислотных центров. Однако высокая кислотность привела к быстрой дезактивации катализатора (20 % за 10 ч).

Каталитическая активность систем  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO-Co}_3\text{O}_4$  была рассмотрена в работе [113]. Катализатор на основе оксидов олова и титана, обладающий самой высокой кислотностью среди указанных выше, является наиболее активным – после 10 ч синтеза степень превращения глицерина составила 86 %, а селективность образования акролеина – 34 %.

Смешанные оксиды никеля, магния и алюминия показали низкую активность в реакции дегидратации глицерина в акролеин [114]. Так, при использовании  $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  конверсия глицерина после 2 ч не превышала 50 %, а селективность образования акролеина составляла 11-13 % в зависимости от условий проведения процесса.

В изобретении [115] процесс дегидратации глицерина проводили в присутствии каталитической системы, состоящей из оксидов ванадия, титана и фосфора. Конверсия глицерина при 300 °С составила 92 % при селективности образования акролеина 56 %.

В [116] процесс получения акролеина из глицерина осуществляли с использованием катализаторов на основе оксида ниобия и с введением в исходную газосырьевую смесь потока кислорода. Данный способ обеспечивает высокий выход акролеина.

В патенте [117] дегидратацию глицерина проводили в присутствии катализаторов, состоящих из смеси оксидов циркония, ниобия, тантала или ванадия. Способ позволяет получать акролеин с высоким выходом.

В патенте [118] процесс дегидратации проводили с использованием ванадий-фосфор-кислородных катализаторов. Выход акролеина достигал 70 %.

Возможность использования смешанных оксидов на основе  $\text{CeO}_2$  была рассмотрена в работе [119]. Максимальная селективность образования акролеина в 40 % после 10 ч наблюдалась при использовании образца  $\text{CeO}_2\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$ , однако падение конверсии составило 50 %.

Влияние кислотности оксида тантала на основные показатели процесса дегидратации глицерина в акролеин изучалось в [120]. Кислотность регулировали за счет прокаливания образца  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 110-700 °С. Экспериментально было установлено, что увеличение кислотности каталитической системы привело к повышению селективности образования целевого продукта и конверсии глицерина.

В последние годы большое внимание уделяется использованию катализаторов на основе оксида ниобия [121-128]. В работе [123] была исследована каталитическая активность и стабильность смешанных оксидов циркония и ниобия. Данные системы являются эффективными катализаторами дегидратации глицерина. После 150 ч проведения процесса конверсия глицерина составила 90 %, селективность образования акролеина достигла 70 %. При использовании смешанного оксида ниобия и вольфрама [127, 128] выход акролеина на начальном этапе проведения процесса достигал 80 %, но после 5 ч снижался и не превышал 60 %. Однако высокая стоимость оксида ниобия не позволяет внедрить катализаторы данного типа в промышленность.

В таблице 1.7 представлены данные по дегидратации глицерина в паровой фазе в присутствии оксидных катализаторов.

Дегидратация глицерина в присутствии оксидных катализаторов

Катализатор	T, °C	t, ч	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Лит.
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	300	6.5	100	73	[102]
WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	280	-	73	75	[105]
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	280	-	79	73	[104]
MoO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PO <sub>4</sub>	280	30	90	45	[109]
MnO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PO <sub>4</sub>	280	30	88	10	[109]
SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	315	10	78	16	[112]
ZrNbO <sub>x</sub>	300	150	90	70	[123]
Nb-W-O/ZrO <sub>2</sub>	305	30	48	50	[126]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	315	10	39	75	[120]

### 1.3.3 Другие способы и катализаторы получения акролеина из глицерина

Авторами работы [129] было предложено использовать в качестве катализаторов дегидратации глицерина в паровой фазе пирофосфаты редкоземельных металлов (La, Ce, Ho, Nd, Eu, Sm и др.). Селективность образования акролеина при использовании данных каталитических систем после 8 ч достигала 80 % при незначительном падении конверсии (~ 10 %). Высокий выход акролеина (до 85 %) на начальном этапе достигался при использовании FePO<sub>4</sub> [130], однако после 25 ч проведения процесса он не превышал 50 %.

При использовании в качестве катализатора дегидратации глицерина NiSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> после 10 ч проведения процесса конверсия глицерина при 340 °C составила 90 %, а селективность образования акролеина – 70 %. Модификация данного катализатора карбонатом цезия увеличивает концентрацию льюисовских кислотных центров, что в свою очередь привело к быстрой дезактивации образца [131].

В статье [132] обсуждалась возможность использования в качестве катализаторов дегидратации глицерина нанесенных на оксид кремния ионных жидкостей на основе имидазола, пирролидона, пиколина и др. соединений. Выход акро-



леина не превышал 45 % и существенно снижался в ходе процесса, что объясняется разложением ионных жидкостей при высоких температурах.

В патенте [133] было показано, что перспективным является способ получения акролеина, при котором исходным сырьем является газовая смесь, состоящая из пропилена, паров воды, инертного газа, глицерина и кислорода. Данная смесь подавалась в реактор, в котором размещены два слоя катализатора: катализатор окисления пропилена ACF (фирмы Nippon Shokubai), состоящий из окислов молибдена, кобальта, висмута, и катализатор дегидратации глицерина Z1044 (вольфрамсодержащий оксид циркония фирмы Dailchi Kigenso KK). Предлагаемый способ позволяет частично использовать возобновляемое сырье, обеспечивая высокий выход акролеина.

В патентах [134, 135] было предложено получать акролеин из циклических ацеталей глицерина. На первой стадии получали циклический ацеталь глицерина и акролеина. На второй стадии проводили разложение образующегося ацетала. Данное техническое решение позволило снизить температуру процесса и увеличить выход акролеина.

В патенте [136] акролеин из глицерина получали в две стадии. На первой стадии проводили дегидратацию глицерина. На второй стадии проводили альдольную конденсацию формальдегида и ацетальдегида, образующегося в качестве побочного продукта на первой стадии. Данный способ позволил увеличить выход акролеина.

В патенте [137] было показано, что перспективным способом снижения дезактивации катализатора и повышения выхода акролеина является введение в реактор потока кислорода.

В патенте [138] было предложено для снижения образования продуктов осмоления на поверхности кислотных катализаторов вводить в реактор поток воды.

## 1.4 Постановка задачи

В настоящее время основным промышленным способом получения акролеина является процесс парциального окисления пропилена, имеющий ряд существенных недостатков, основными из которых являются:

- достаточно высокая стоимость пропилена;
- низкая экологичность производства;
- низкая удельная производительность;
- сложность выделения и очистки товарного продукта за счет образования значительного количества побочных продуктов.

В 2008-2012 гг. в среднем около 54 % продаж пропилена расходовалось для выпуска полипропилена. В ближайшие годы доля пропилена, используемого для выпуска полипропилена, будет расти, т.к. в скором времени в России планируется ввести в эксплуатацию несколько крупных производств данного полимера. По оценкам BusinesStat [139], в 2017 г. доля пропилена для переработки в полипропилен составит 75 %. Другие потребляющие пропилен отрасли также будут активно развиваться. По мнению экспертов рынка, в ближайшие годы к числу потребителей пропилена прибавятся еще производители полиуретанов.

Анализ представленных в литературе данных показал, что предложено значительное количество катализаторов дегидратации глицерина, однако большинство из них характеризуются либо низкой активностью и селективностью, либо имеют малый срок службы за счет дезактивации поверхности продуктами осмоления. Кроме того, следует отметить, что в большинстве опубликованных работ процесс проводят на порошкообразных катализаторах в среде инертных газов, что труднореализуемо в промышленности и приведет к увеличению затрат на производство акролеина.

Таким образом, в условиях постоянного роста спроса на продукты на основе акролеина и ужесточения требований к экологичности химических производств разработка новой высокоэффективной экологичной технологии получения акролеина из растительного сырья является важной актуальной задачей. Наиболее

перспективным способом получения акролеина является парофазная дегидратация глицерина. Поэтому основными задачами, решаемыми в данной работе, являлись:

1. Сравнительная оценка эффективности катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин.

2. На основании полученных экспериментальных данных разработка нового эффективного гетерогенного катализатора.

3. Изучение основных закономерностей протекания процесса дегидратации глицерина с использованием разработанного гетерогенного катализатора, а именно установление зависимостей конверсии исходного сырья и селективности образования целевого продукта от параметров. Определение оптимальных условий проведения процесса, позволяющих достигнуть максимальный выход акролеина.

4. Изучение кинетических закономерностей, построение математической модели, адекватно описывающей экспериментальные данные процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин и расчет на основании полученных данных основного оборудования узла синтеза.

5. Разработка энергоэффективной схемы выделения акролеина из реакционной массы.

6. Оценка основных экономических характеристик разработанной технологии получения акролеина из растительного сырья.

## 2 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН

В данном разделе обобщены результаты исследования эффективности кислотных катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин.

Согласно современным представлениям процесс дегидратации глицерина в присутствии кислотных катализаторов протекает по следующей схеме:

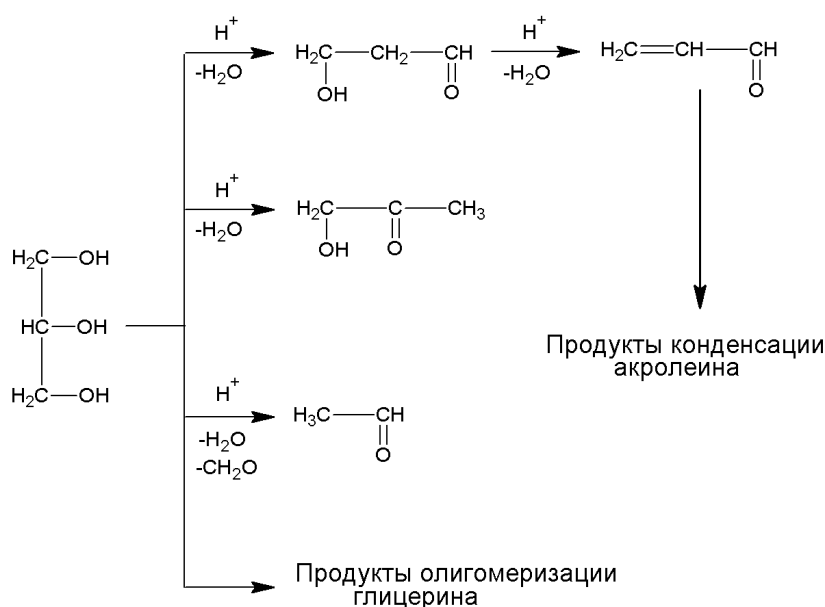


Рис. 2.1 Реакции, протекающие при парофазной дегидратации глицерина

Данными хромато-масспектрометрии показано, что основными продуктами дегидратации глицерина являются акролеин, ацетол (гидроксиацетон) и ацетальдегид.

Реакция дегидратации глицерина протекает с образованием двух енолов, один из которых находится в равновесии с гидроксиацетоном, а другой с 3-гидроксипропанальдегидом [90, 140]. Гидроксиацетон является достаточно стабильным, в то время как 3-гидроксипропанальдегид распадается с образованием акролеина.

Для более глубокого понимания процессов, протекающих при дегидратации глицерина, в работах [108, 141] исследованы превращения гидроксиацетона и 3-гидроксипропанальдегида. Установлено, что гидроксиацетон является стабильным соединением (степень превращения не превысила 25 %) и основным побочным продуктом, а продукты осмоления образуются преимущественно за счет полимеризации акролеина и олигомеризации глицерина.

При проведении процесса дегидратации без катализатора выход акролеина не превышал 0.5 %. В настоящее время процесс дегидратации глицерина предлагается проводить в паровой фазе в присутствии катализаторов кислотного типа.

## 2.1 Парофазная дегидратация глицерина в присутствии цеолитов и «суперкислот»

Методика экспериментов представлена в главе 6. Результаты каталитических испытаний цеолитов представлены в приложении П1. Текстуальные и кислотные свойства цеолитов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Текстуальные и кислотные свойства катализаторов.

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
HZSM-5	295	310
Hβ	395	380
HY	616	620
HX	221	200

В результате отложения продуктов осмоления происходит дезактивация кислотных центров и блокирование поверхности катализатора. Поэтому при проведении процесса дегидратации глицерина в присутствии цеолитов в ходе экспериментов уже на первых часах наблюдается резкое снижение конверсии глицерина (рисунок 2.2).

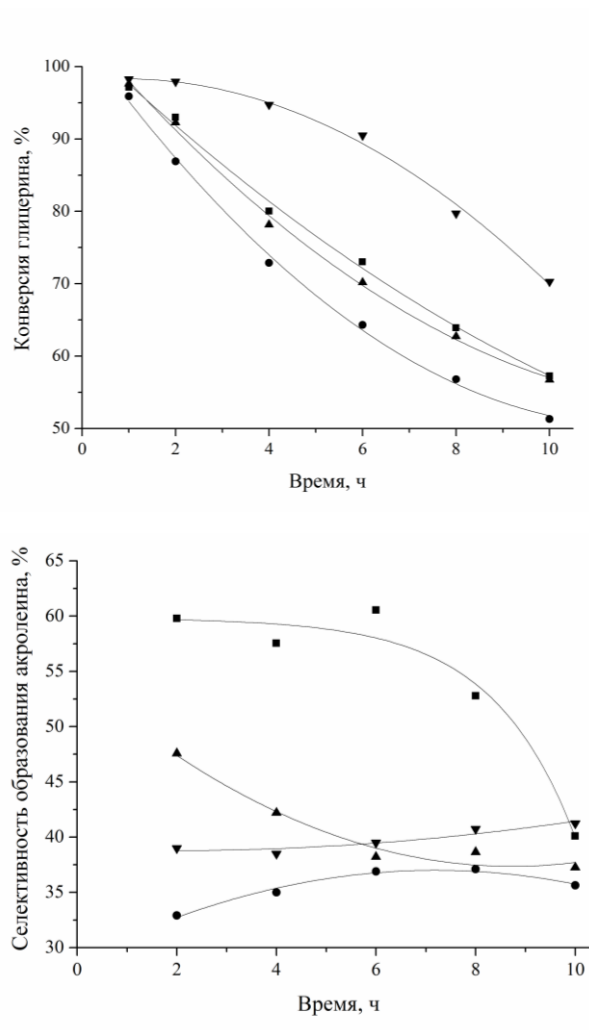


Рис. 2.2 Зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина от типа используемого цеолита. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(г<sub>кат</sub>·мин).

● – HY; ▲ – Hβ; ▼ – HX; ■ – HZSM-5

При этом при использовании цеолитов Hβ и HZSM-5, селективность образования акролеина непрерывно уменьшается в течение проведения процесса (рисунок 2.2).

Влияние кислотности цеолитов на их дезактивацию и селективность образования акролеина представлено на рисунке 2.3. Дезактивация катализатора рассчитана как разность конверсии глицерина на 1 и 10 часах проведения процесса.

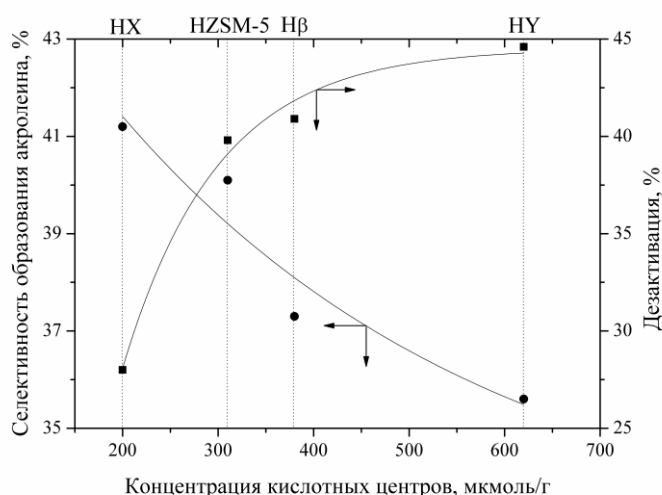


Рис. 2.3 Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации цеолитов от концентрации кислотных центров через 10 часов проведения процесса. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

При увеличении количества кислых центров наблюдается тенденция к увеличению дезактивации катализатора и снижению его селективности.

Согласно литературным данным [142], профиль термопрограммированной десорбции аммиака для цеолитов Hβ и HZSM-5 характеризуется широким распределением центров с двумя пиками, соответствующими средним и сильным кислотным центрам. По-видимому, наличие сильных кислых центров у цеолитов Hβ и HZSM-5 (средняя энергия активации десорбции аммиака – 135 и 155 кДж/моль соответственно [143]) определяет высокую селективность образования акролеина на начальном этапе (рисунок 2.2). Однако сильные кислые центры быстро дезактивируются продуктами осмоления, в результате чего снижается селективность образования акролеина. Цеолиты X и Y характеризуются более узким распределением кислотных центров по силе, при этом максимум распределения соответствует кислым центрам средней силы (средняя энергия активации десорбции аммиака – 105 и 130 кДж/моль соответственно [143]). В результате в ходе проведе-

ния процесса селективность образования акролеина остается относительно постоянной (рисунок 2.2).

Увеличение удельной поверхности также приводит к снижению селективности образования акролеина и увеличению степени дезактивации катализатора (рисунок 2.4). Это связано, вероятно, с тем, что при увеличении количества кислых центров и удельной поверхности катализатора усложняется десорбция. В результате время пребывания продуктов в зоне реакции увеличивается и растет выход продуктов осмоления, обуславливающих дезактивацию катализатора.

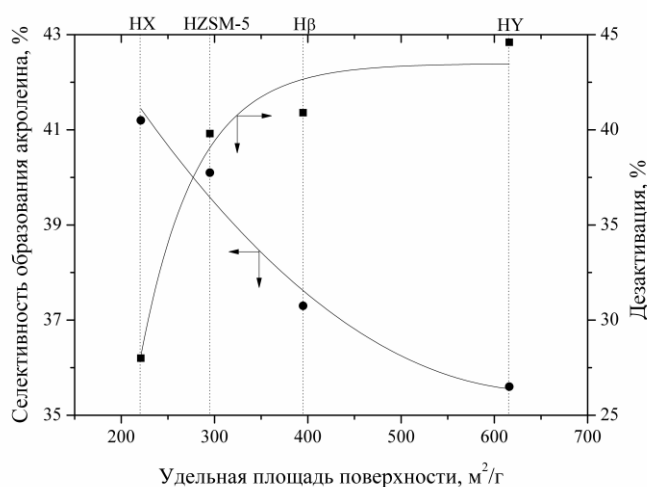


Рис. 2.4 Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации от удельной поверхности цеолитов через 10 часов проведения процесса. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

Анализ литературных данных показал, что перспективными катализаторами процесса парофазной дегидратации глицерина являются «суперкислоты».

Результаты каталитических испытаний «суперкислот» представлены в приложении П2. Характеристики «суперкислот» представлены в таблице 2.2.



## Текстурные и кислотные свойства катализаторов

Катализатор	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61	330
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	142	350
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	115	575
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	114	590

Как показали каталитические испытания, высокая кислотность данных катализаторов обуславливает их низкую активность и быструю дезактивацию (рисунок 2.5). Дезактивация катализатора рассчитана как разность конверсии глицерина на 1 и 5 часах проведения процесса.

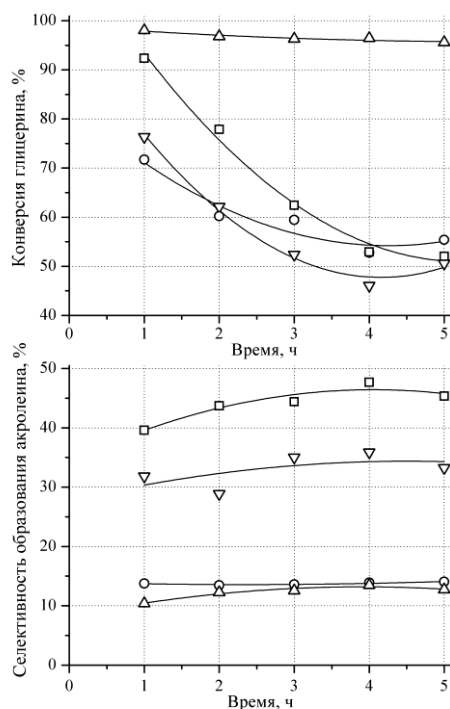


Рис. 2.5 Зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина в присутствии «суперкислот». Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

△ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>; ▽ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>; ○ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

В результате отложения продуктов осмоления происходит дезактивация кислотных центров и блокирование поверхности катализатора. Поэтому при проведении процесса дегидратации глицерина в присутствии сульфатированных оксидов в ходе экспериментов уже на первых часах наблюдается резкое снижение конверсии глицерина (рисунок 2.5).

Влияние кислотности катализаторов на их дезактивацию и селективность образования акролеина на начальном этапе представлено на рисунке 2.6.

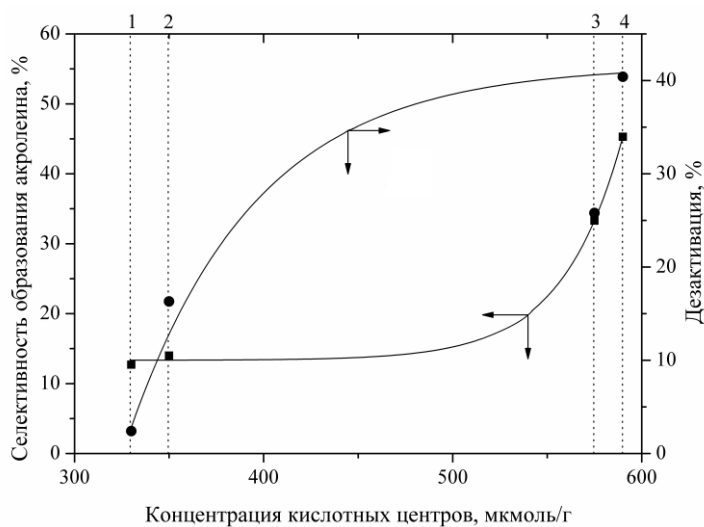


Рис. 2.6 Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации «суперкислот» от концентрации кислотных центров через 5 часов проведения процесса. Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(г<sub>кат</sub>·мин).

■ – селективность образования акролеина; ● – дезактивация катализатора  
 1 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>; 3 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>; 4 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

При увеличении количества кислых центров наблюдается тенденция к увеличению дезактивации катализатора. По-видимому, наличие сильных кислых центров у образцов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> определяет их относительно высокую селективность образования акролеина на начальном этапе (рисунок 2.6). Однако сильные кислые центры быстро дезактивируются

продуктами осмоления, в результате чего снижается селективность образования акролеина после 5 ч проведения процесса.

Среди испытанных катализаторов наибольшую стабильность показал образец  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При его использовании степень дезактивации составила 2.4 %, а основным продуктом реакции являлся аллиловый спирт, селективность образования которого составила ~ 40 %. Согласно литературным данным, катализаторы на основе оксида железа являются эффективными для получения аллилового спирта из глицерина [144]. По-видимому, это связано с высокой степенью разложения глицерина с образованием водорода и гидрированием акролеина в аллиловый спирт.

Как видно из полученных результатов, высокая кислотность каталитической системы приводит к ее быстрой дезактивации за счет образования большого количества продуктов осмоления на поверхности катализатора.

## 2.2 Парофазная дегидратация глицерина в присутствии катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Методика экспериментов представлена в главе 6. Результаты каталитических испытаний катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  представлены в приложениях ПЗ и П4. Характеристики промышленных носителей представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Характеристики катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Катализатор	Содержание, % масс.				Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Концентрация кислотных центров, $\text{мкмоль}/\text{г}$
	Pt	Re	F	Cl		
АП-10	0.10	-	-	-	195	107
АП-56	0.55	-	0.32	-	195	114
АП-64	0.62	-	-	0.70	195	142
КР-104	0.36	0.20	-	1.20	195	202
А-64	-	-	-	-	190	105
А-56	-	-	0.70	-	189	198
И-62	-	-	3.10	-	185	420

Среди испытанных катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (А-64, А-56, И-62), наибольшую стабильность и селективность показал катализатор А-64 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). При его использовании через 10 часов проведения процесса конверсия глицерина составила 100 % при селективности образования акролеина 60 % (рисунок 2.7). Развитая система мезопор и относительно низкая кислотность гамма-оксида алюминия обеспечивают его высокую селективность и стабильность в процессе дегидратации глицерина.

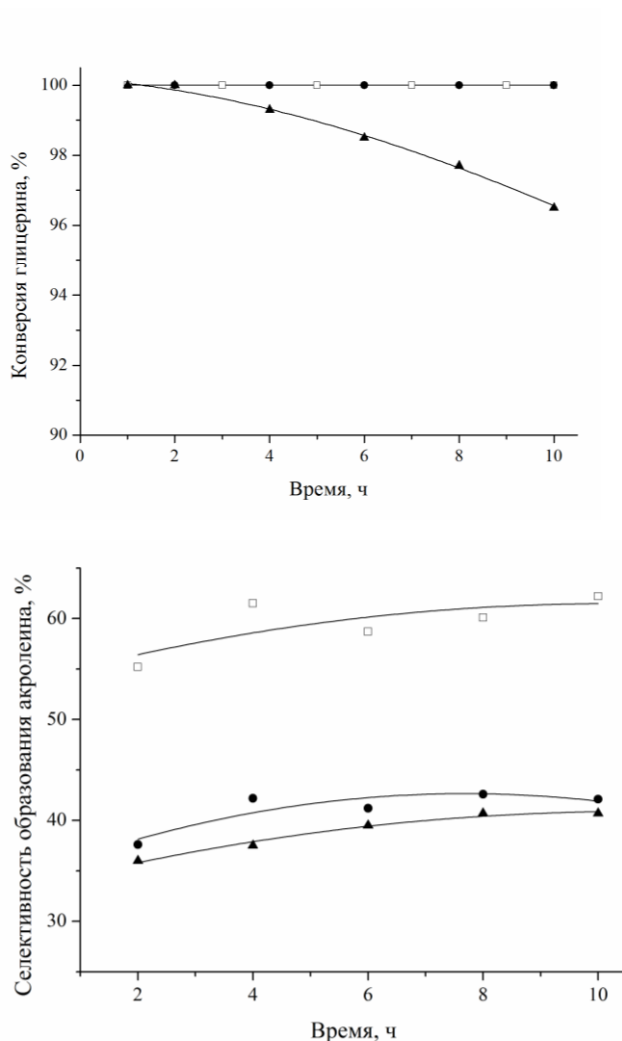


Рис. 2.7 Зависимость конверсии глицерина и селективности образования акролеина от времени проведения процесса при использовании промышленных катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

□ – А-64; ● – А-56; ▲ – И-62

Использование катализаторов на основе модифицированного фтором  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , характеризующихся более высокой концентрацией и силой кислотных центров, привело к снижению селективности образования акролеина и увеличению степени дезактивации катализатора по сравнению с применением немодифицированного оксида (рисунок 2.7).

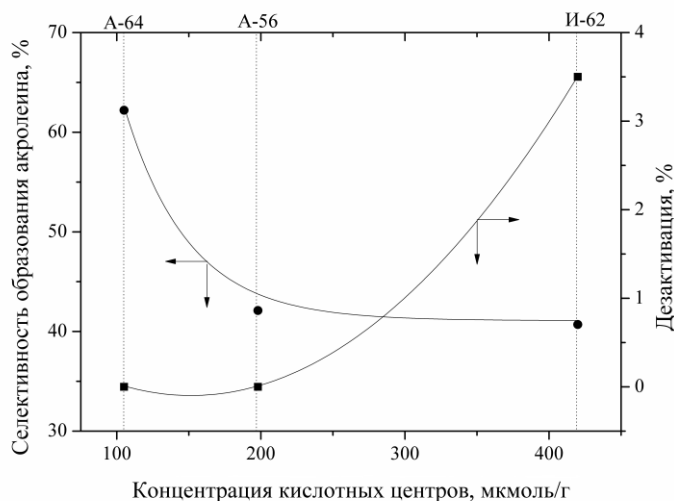


Рис. 2.8 Зависимость селективности образования акролеина и дезактивации катализаторов на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  от концентрации кислотных центров через 10 часов проведения процесса. Температура процесса –  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы –  $0.2\text{ см}^3/\text{мин}$ , нагрузка на катализатор –  $0.0242\text{ л}/(\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{мин})$ .

При использовании в качестве катализаторов дегидратации глицерина образцов А-64 (содержание фтора 0 %) и А-56 (содержание фтора 0.7 %) через 10 часов проведения процесса дезактивации не наблюдалась. А при увеличении содержания фтора до 3.1 % (И-62) степень дезактивации составила 3.5 % (рисунок 2.8).

Промышленные катализаторы на основе  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (АП-64, КР-104, АП-56, АП-10) показали высокую активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин при  $375\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 2.9). Характеристики промышленных катализаторов на основе гамма-оксида алюминия представлены в таблице 2.3.

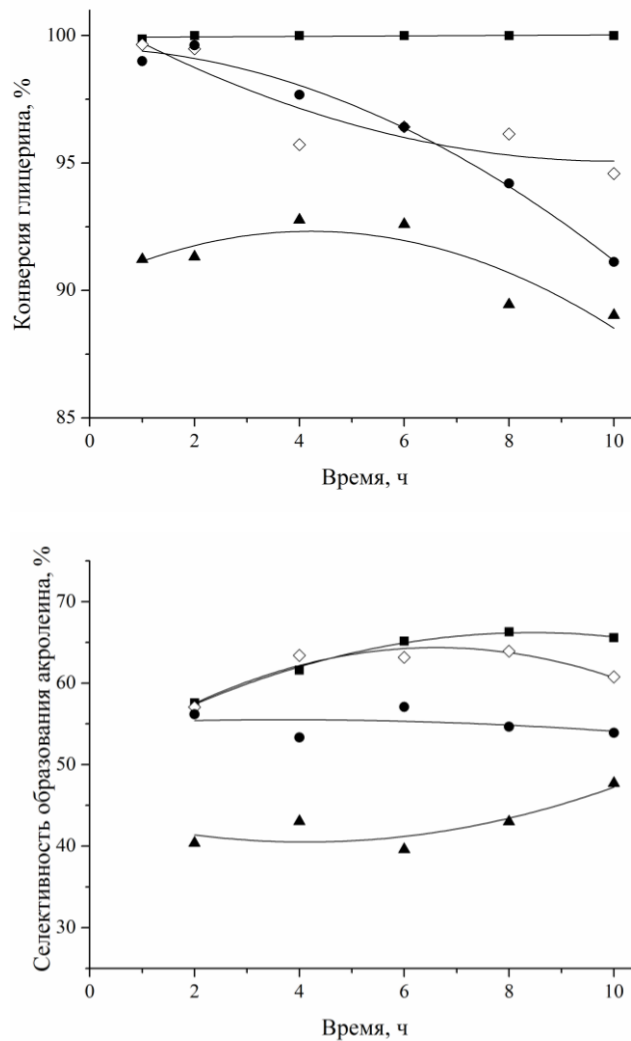


Рис. 2.9 Зависимость конверсии глицерина и селективности образования акролеина от времени проведения процесса при использовании катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

■ – АП-64; ● – КР-104; ▲ – АП-56; ◇ – АП-10

Наибольшая конверсия ~ 100 % после 10 часов и стабильность была достигнута при использовании катализатора АП-64, при этом достигается селективность образования акролеина ~ 63 %. Катализаторы АП-56, КР-104 и АП-10 оказались менее активными и стабильными.

Таким образом, из всех исследованных катализаторов А-64 и АП-64 показали наибольшую селективность по акролеину при полной конверсии глицерина.

### 2.3 Исследование влияния температуры на активность и стабильность катализаторов А-64 и АП-64 в процессе парофазной дегидратации глицерина

Методика экспериментов представлена в главе 6. Результаты каталитических испытаний представлены в приложениях П5 и П6.

На рисунке 2.10 представлены зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина при различных температурах после 8 ч.

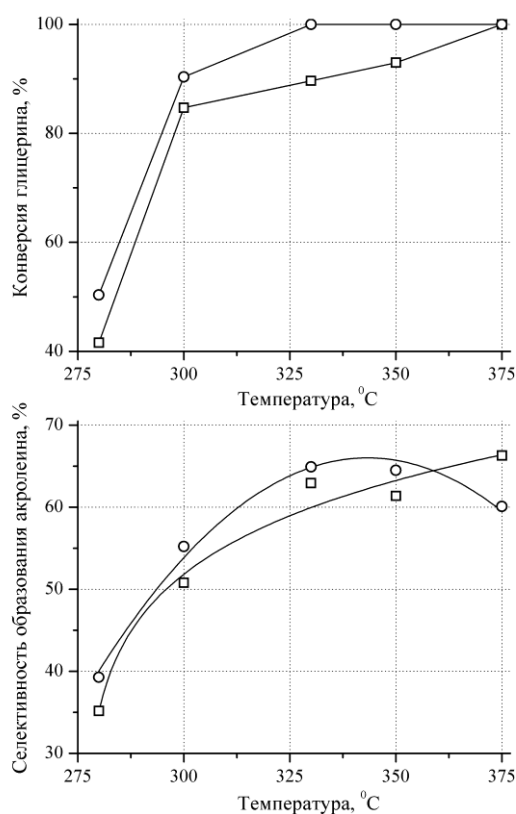


Рис. 2.10 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии катализаторов А-64 и АП-64 при различных температурах после 8 ч. Концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

○ – А-64; □ – АП-64

При проведении процесса при 280 °С наблюдается резкое падение конверсии и селективности. По-видимому, это связано с более медленной десорбцией продуктов реакции с активных центров катализатора при температурах менее 300 °С, что приводит к их конденсации и образованию продуктов осмоления на поверхности.

Таким образом, среди испытанных каталитических систем катализаторы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее эффективными. Цеолиты и «суперкислоты» за счет более высокой кислотности не могут быть использованы в качестве катализаторов дегидратации глицерина, так как в их присутствии образуется значительное количество продуктов осмоления, что обуславливает их быструю дезактивацию. Поэтому на следующем этапе была проведена оптимизация структурных свойств и кислотности гамма-оксида алюминия с целью достижения максимальной селективности в целевой продукт.



### 3 ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ГАММА-ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Отличительной особенностью кислородных соединений алюминия является многообразие гидроксидных и оксидных структур. Систематическая классификация оксидов алюминия приведена в [145]:

1. Низкотемпературные оксиды алюминия  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $0 < n < 0,6$ ), образующиеся при температурах  $< 600$  °С. К ним относятся  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\chi$ -,  $\rho$ - $Al_2O_3$ . Различия между данными модификациями малозаметны [146].

2. Высокотемпературные оксиды алюминия, образующиеся при 700-1000 °С ( $\delta$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ - $Al_2O_3$ ). Они характеризуются небольшой удельной поверхностью и малым радиусом пор. При этом переход от низкотемпературных модификаций  $Al_2O_3$  к высокотемпературным и далее к корунду надежно регистрируется спектральными методами [147].

Названные оксиды образуются при термической обработке соответствующего гидроксида алюминия [145, 148]. Гидрооксиды алюминия по своему химическому составу делятся на две группы [145, 149]:

1. Тригидроксиды с общей формулой  $Al(OH)_3$  – гиббсит, байерит и нордстрандит.
2. Метагидроксиды (моногидраты) с общей формулой  $AlOОН$  – бемиты и диаспор.

Активный оксид алюминия  $\gamma$ -формы образуется при термическом разложении моногидратов алюминия. Благодаря уникальным свойствам, гамма оксид алюминия используется для получения керамики, в качестве адсорбентов для обезвоживания жидкостей и газов, компонентов и носителей при синтезе многих металлических и оксидных катализаторов, в том числе для процессов переработки нефти и газов [150-152]. Оксид алюминия обладает прекрасными адсорбционными свойствами и способен активировать определенные типы связей, например, водород-водородные, водород-углеродные и углерод-углеродные [153]. Гамма-

оксид алюминия проявляет активность в реакциях изомеризации двойной связи или скелетной изомеризации алкенов [154, 155], крекинга углеводородов [156], дегидратации спиртов в эфиры и алкены [157, 158] и других процессах.

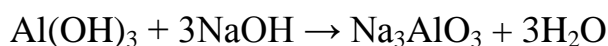
Бемиты ( $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=0-1$ ) различаются способами синтеза и основными характеристиками – пористой и морфологической структуре. При этом структура и свойства оксидов зависят от структуры и свойств их предшественников – гидроксидов алюминия [159, 160]. Различают следующие виды моногидратов алюминия, различающихся по степени кристалличности [145, 161, 162]:

1. Кристаллический бемит ( $n=0$ ).
2. Мелкокристаллический бемит ( $0 < n < 0.2$ ).
3. Высокодисперсный бемит, или псевдобемит ( $0.2 < n < 1$ ).

Высокодисперсный гидроксид является более реакционно-способным, имеет высокую удельную поверхность, способен при взаимодействии с кислотами образовывать растворимые основные соли, которые используются в качестве хорошего связующего при формовании [163], что обуславливает его применение для получения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с заданными свойствами. Существует несколько способов получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры.

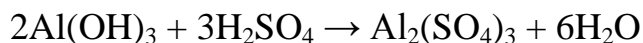
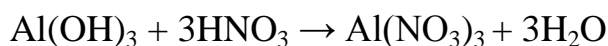
Наиболее широкое распространение в мировой практике получил метод переосаждения. Его сущность заключается в растворении гиббсита в щелочи или кислоте и повторном осаждении гидроксида. В зависимости от среды растворения различают алюминатную и нитратную технологии получения псевдобемита.

Алюминатный метод основан на растворении гиббсита в щелочи с получением алюмината натрия и осаждении из алюмината минеральными кислотами (азотной или серной) псевдобемита [164-167]:



Получаемый данным способом псевдобемит характеризуется достаточно высокой чистотой за исключением наличия примесей натрия в продукте, удаление которого является трудоемкой задачей.

При кислотном способе осаждение ведется из солей алюминия растворами гидроксида натрия, аммиака или карбоната аммония [168-170]:



Нитратная технология позволяет получить широкий набор продуктов в зависимости от условий проведения процесса. Недостатком данной технологии является большой расход реагентов. Однако при использовании в качестве осадителя аммиака можно избавиться от нежелательных примесей натрия в конечном продукте.

В последние годы повышенный интерес представляют малоотходные и безреагентные методы получения псевдобемита. Сущность этих методов заключается в переводе кристаллического гиббсита в аморфный продукт с последующей переработкой аморфизованного продукта в гидроксид алюминия псевдобемитной структуры. Способы аморфизации гиббсита достаточно многочисленны: путем импульсного нагрева в потоке дымовых газов [171], в аппаратах с кипящим слоем катализатора [172], при механической и механохимической активации [173]. Наилучшие результаты получаются при сочетании методов импульсного нагрева и механохимической активации. Получаемый продукт обладает большой поверхностью и характеризуется высокой реакционной способностью.

Недостатком данных методов является то, что псевдобемит, получаемый по указанным технологиям, содержит в своем составе 3-15 % примесей неразложившегося гиббсита и примеси бемита. Таким образом, конечный продукт содержит в своем составе нежелательные примеси окристаллизованной  $\chi$ -фазы.

Следует отметить, что нитратная технология позволяет, меняя различные параметры осаждения (например, pH), получать большое разнообразие структур гидроксида алюминия (байерит, бемит и псевдобемит) с различными удельными поверхностями и распределением пор [174, 175].

Каталитическая активность и стабильность катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяются его фазовым составом, кислотно-основными характеристиками и пористой структурой [176]. Свойства получаемого оксида во многом определяются условиями получения псевдобемита. Кроме того, свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно регулировать не только условиями синтеза гидроксида, но и условиями формования, термообработки, а также использованием других приемов [177, 178].

Основными свойствами оксида алюминия являются:

1. Количество и состав примесей.
2. Фазовый состав.
3. Кислотно-основные свойства поверхности оксида алюминия.
4. Величина удельной поверхности.
5. Объем пор и распределение пор по размеру.
6. Физико-механические свойства.

Необходимые структурные характеристики и высокая химическая чистота достигаются путем осаждения высокодисперсного гидратированного гидроксида и его дальнейшей обработки. Поскольку, свойства конечного продукта связаны со структурой и морфологией исходного гидроксида [145, 179], то условия его осаждения, т. е. условия получения осадка и грануляция, играют определяющую роль в формировании таких свойств оксида алюминия, как механическая прочность гранул, кристаллическая структура, пористая структура и, в конечном итоге, каталитическая активность и стабильность.

Текстурные характеристики и фазовый состав получаемого гидроксида и оксида алюминия варьировали путем изменения pH, введением порообразователей на стадии осаждения, температуры прокаливании гидроксида алюминия, использованием различных кислот-пептизаторов, а также модифицированием продукта оксидными добавками.

В качестве критериев оптимизации состава и условий приготовления гамма-оксида алюминия были выбраны степень дезактивации катализатора и селективность образования акролеина, которые оценивали по результатам каталитических

испытаний на лабораторной установке непрерывного действия. Методики экспериментов и приготовления катализаторов представлены в главе 6.

### 3.1 Исследование влияния условий осаждения псевдобемита на основные показатели процесса дегидратации глицерина

Существенное влияние на структуру  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получаемого термическим разложением псевдобемита, оказывают условия осаждения, а именно pH среды.

Результаты каталитических испытаний представлены на рисунках 3.1, 3.2 и в приложении П7.

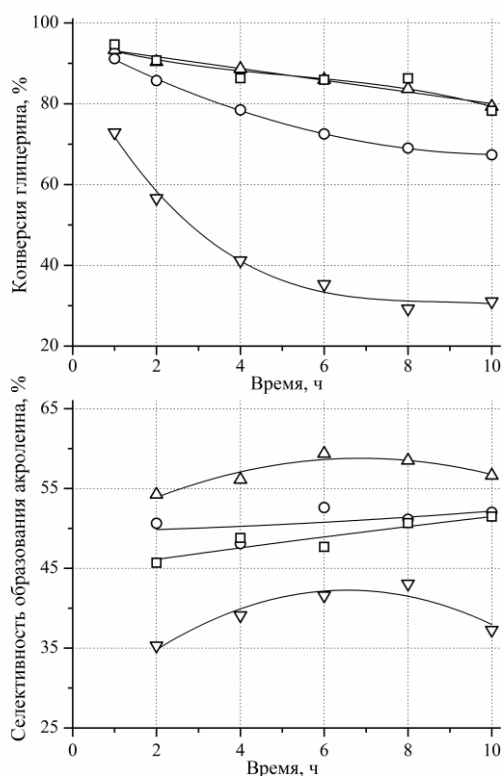


Рис. 3.1 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного при различных значениях pH. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

▽ – pH=8; ○ – pH=9; △ – pH=10; □ – pH=11

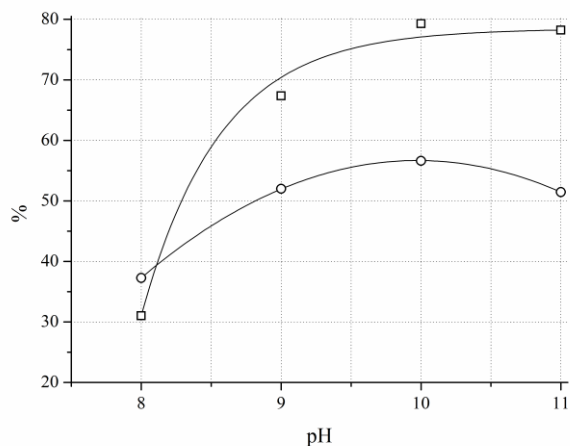


Рис. 3.2 Влияние pH среды на стадии осаждения на активность и стабильность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе дегидратации глицерина (через 10 часов проведения процесса). Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

□ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

Как видно из рисунков 3.1 и 3.2, при повышении pH осаждения гидроксида алюминия, активность и селективность катализатора, полученного на его основе, повышается, при этом повышается и стабильность катализатора в процессе дегидратации. Наилучшие результаты получены на образце, приготовленном при pH=10. Через 10 часов проведения процесса конверсия глицерина составила 79.3 % при селективности образования акролеина 56.6 %.

С уменьшением pH среды в конце осаждения общий объем пор уменьшается, главным образом за счет макропор [180, 181], что приводит к снижению активности и стабильности катализатора в процессе дегидратации глицерина. Это связано, по-видимому, с тем, что с уменьшением объема макропор затрудняется диффузия исходных веществ к внутренней поверхности катализатора и их адсорбция на активных центрах. Похожие закономерности были получены в работе [90], в которой было показано, что эффективность работы катализатора  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  зависит от размера пор. Увеличение размера пор приводит к повышению стабильности катализатора и селективности образования акролеина.

Кроме того, при уменьшении pH среды происходит увеличение удельной поверхности [181], что приводит к быстрой дезактивации катализатора [75, 78]. При увеличении удельной поверхности катализатора усложняется десорбция, и, следовательно, время пребывания продуктов в реакционной зоне.

Снижение активности катализатора, приготовленного при значениях  $\text{pH} > 10$ , можно объяснить образованием при данных условиях гидроксида со структурой байерита, при дегидратации которого образуется  $\eta$ -фаза. У  $\eta$ -фазы общая кислотность выше, чем у  $\gamma$ -фазы, что объясняет более низкую активность катализатора, полученного при  $\text{pH} = 11$ .

### 3.2 Влияние порообразующих добавок на стадии осаждения на активность и стабильность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе дегидратации глицерина

Результаты каталитических испытаний представлены в приложении П8.

На рисунке 3.3 представлены конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного с добавлением порообразователей.

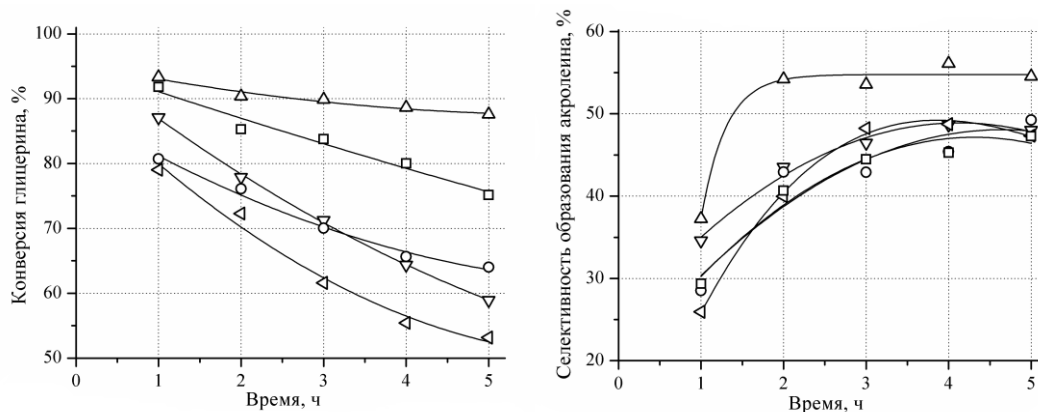


Рис. 3.3 Зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного с добавлением различных порообразователей. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

$\Delta$  – без добавок;  $\square$  – глицерин;  $\circ$  – МПЭГ-1000;  $\nabla$  – ПЭГ-300;  $\triangleleft$  – ПЭГ-400

Введение ПАВ на стадии осаждения псевдобемита приводит к увеличению количества микропор получаемого оксида алюминия, обуславливая диффузионные затруднения и снижение активности и стабильности катализатора [182-185].

### 3.3 Исследование влияния природы пептизирующей кислоты на основные показатели процесса дегидратации глицерина

Природа кислоты-пептизатора оказывает существенное влияние на структуру и морфологию получаемого оксида алюминия [186, 187]. Выбор ряда кислот-пептизаторов (щавелевая, лимонная, адипиновая) обусловлен их высокой пептизирующей активностью, а также способностью образовывать при взаимодействии с гидроксидом алюминия основные соли, легко удаляемые прокаливанием при температуре выше 300 °С. При этом глубина протекания этого процесса зависит от силы кислоты [195]. По своей силе используемые кислоты располагаются в ряду: щавелевая > лимонная > адипиновая.

Результаты каталитических испытаний представлены на рисунке 3.4 и в приложении П9.

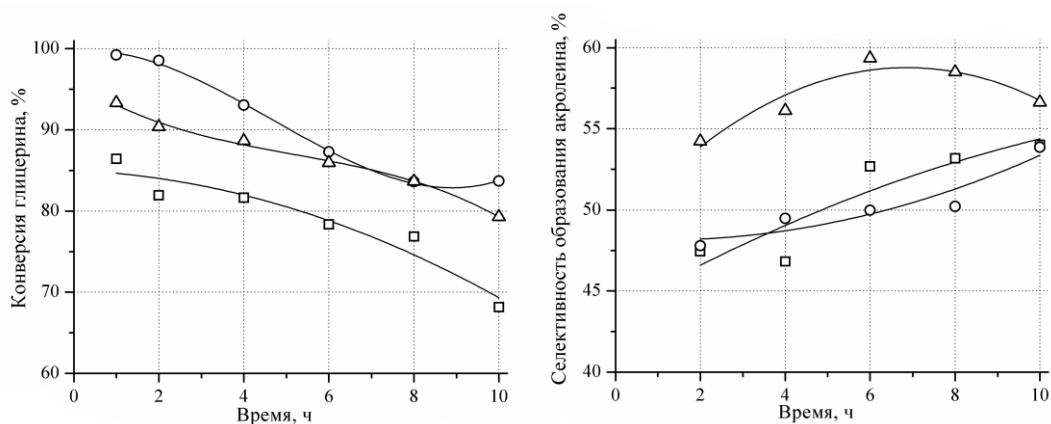


Рис. 3.4 Зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от природы пептизирующей кислоты. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

○ – адипиновая кислота; △ – щавелевая кислота; □ – лимонная кислота



Использование более сильной кислоты приводит к сильному разрыхлению структуры гидроксида [188], а затем и оксида (объем и радиус пор увеличиваются), что обуславливает более высокую активность образца  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного пептизацией псевдобемита щавелевой кислотой.

### 3.4 Исследование влияния температуры прокаливания на основные показатели процесса дегидратации глицерина

Результаты каталитических испытаний представлены на рисунках 3.5, 3.6 и в приложении П10.

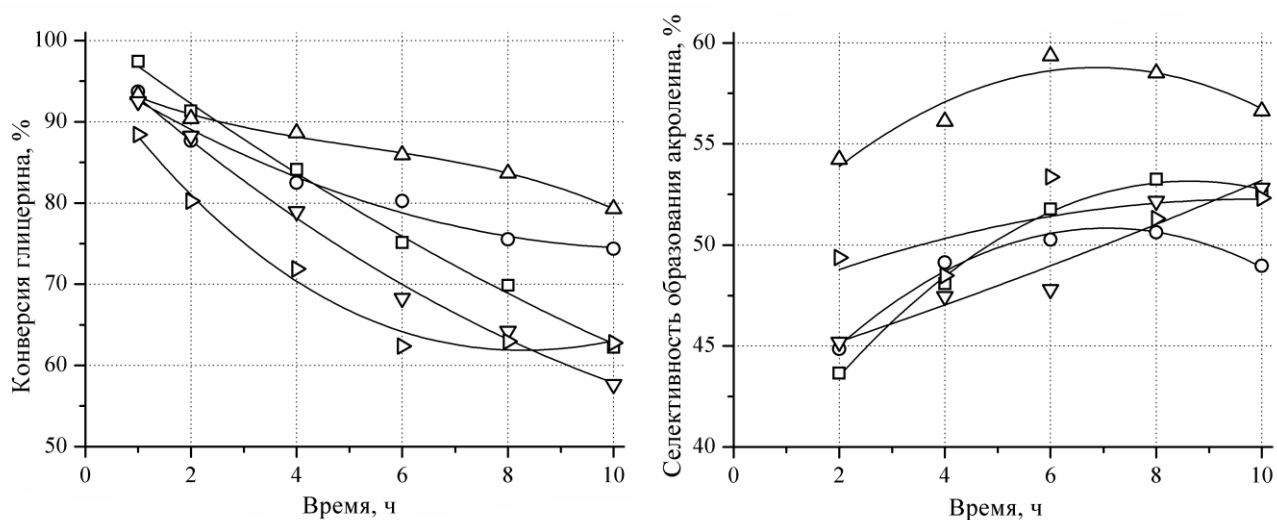


Рис. 3.5 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , прокаленного при различных температурах. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

□ – 400 °С; ○ – 500 °С; △ – 600 °С; ▽ – 700 °С; ▷ – 800 °С

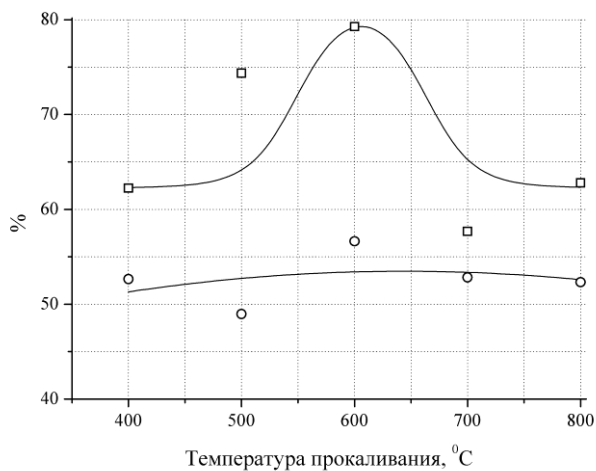


Рис. 3.6 Влияние температуры прокаливания на активность и стабильность  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе дегидратации глицерина (через 10 часов проведения процесса). Температура процесса – 330 °C, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

□ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

Как видно из рисунков, наибольшую активность, селективность и стабильность в процессе дегидратации проявил образец, подвергнутый термической обработке при 600 °C.

Термообработка псевдобемита на воздухе при 400 °C приводит к образованию смешанной фазы псевдобемит-оксид алюминия. Образовавшаяся алюмоокислородная система существенно ближе к псевдобемиту и имеет несколько большую удельную поверхность [189].

Система, полученная при 500 °C, обладает максимальной микропористостью и общей кислотностью [189], что обуславливает быструю дезактивацию катализатора и минимальную селективность для данного образца после 10 ч.

Главной особенностью  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного при 600 °C, является минимальное значение общей кислотности поверхности. Кроме того, в пористой структуре образца происходит уменьшение количества микропор и увеличение

количества мезопор [189]. Это объясняет наибольшую активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации.

Образцы, полученные при температурах выше 600 °С, показали более низкую активность за счет появления новых фаз оксида алюминия ( $\delta$ -,  $\theta$ -фазы) и уменьшения объема пор [190-194].

Подобные закономерности были получены в работах [99, 120], авторы которых использовали в качестве катализаторов парофазной дегидратации глицерина в акролеин оксиды ниобия (V) и тантала (V).

### **3.5 Модифицирование гамма-оксида алюминия как метод регулирования его каталитической активности и стабильности в процессе дегидратации глицерина**

Эффективным способом регулирования каталитической активности алюмооксидных систем является химическое модифицирование путем введения различных добавок. Наиболее широко применяемыми добавками являются соединения бора [195, 196], церия [197], лантана [198], никеля [199, 200], кобальта [201], кремния [202] и др. Модифицированный оксид алюминия может быть получен методами соосаждения и пропитки [203, 204].

Результаты каталитических испытаний катализаторов  $10\text{ZrO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $10\text{CoO-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (10 – содержание модифицирующей добавки, % масс.) представлены на рисунке 3.7 и в приложении П11.

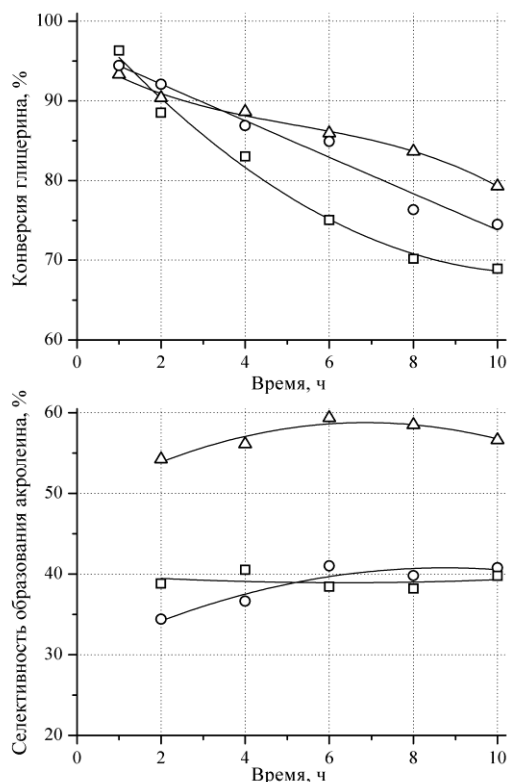


Рис. 3.7 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии оксида алюминия, модифицированного оксидами циркония и кобальта. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

△ – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ○ – 10ZrO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □ – 10CoO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Как видно из рисунка, активность и стабильность смешанных оксидов 10CoO-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10ZrO<sub>2</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже, чем у немодифицированного гамма оксида алюминия.

Модифицирование γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами циркония (IV) и кобальта (II) приводит к увеличению количества сильных кислых центров и удельной поверхности катализатора. При увеличении количества сильных кислых центров наблюдается тенденция к увеличению дезактивации катализатора продуктами осмоления и снижению его селективности. Увеличение удельной поверхности также приводит к снижению селективности образования акролеина и увеличению степени дезактивации катализатора. Это связано, вероятно, с тем, что при увеличении количества

кислых центров и удельной поверхности катализатора усложняется десорбция. В результате время пребывания продуктов в зоне реакции увеличивается и растет выход продуктов осмоления, обуславливающих дезактивацию катализатора.

На рисунках 3.8, 3.9 и в приложении П12 показаны результаты каталитических испытаний образцов  $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

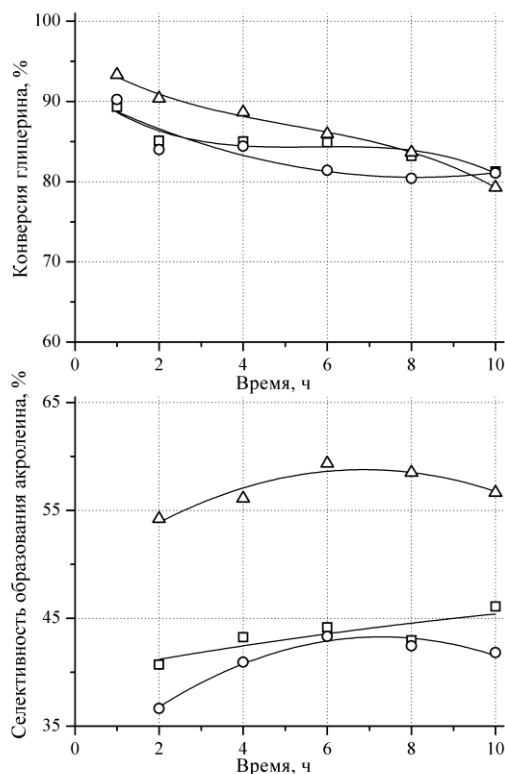


Рис. 3.8 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии оксида алюминия, содержащего  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1; 5 – содержание  $\text{La}_2\text{O}_3$ , % масс.). Температура процесса –  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы –  $0.2\text{ см}^3/\text{мин}$ , нагрузка на катализатор –  $0.0225\text{ л}/(\Gamma_{\text{кат}}\cdot\text{мин})$ .

$\Delta$  –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\square$  –  $1\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\circ$  –  $5\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

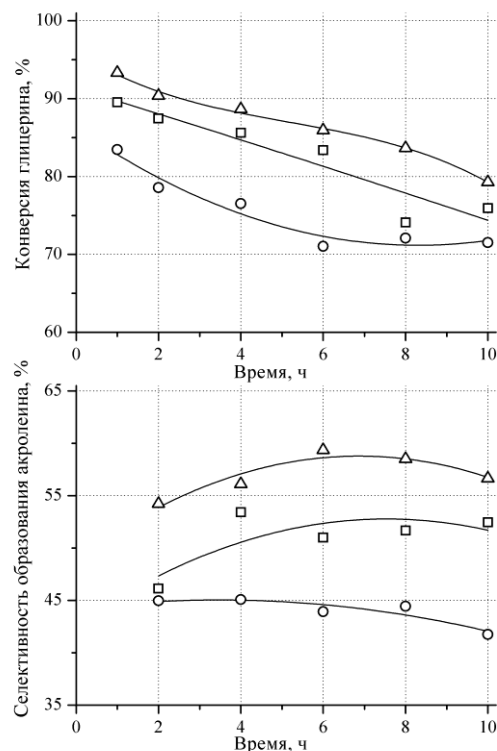


Рис. 3.9 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии оксида алюминия, содержащего CeO<sub>2</sub> (1, 5 – содержание CeO<sub>2</sub>, % масс.). Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

△ – γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; □ – 1CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ○ – 5CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Введение оксида лантана или оксида церия в структуру оксида алюминия приводит к снижению количества сильных кислых центров и объема пор катализатора, что обуславливает более низкую активность и селективность данных образцов на начальном этапе проведения процесса по сравнению с немодифицированным γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако данные образцы характеризуются более высокой стабильностью.

Результаты каталитических испытаний образцов В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рисунке 3.10 и в приложении П13.

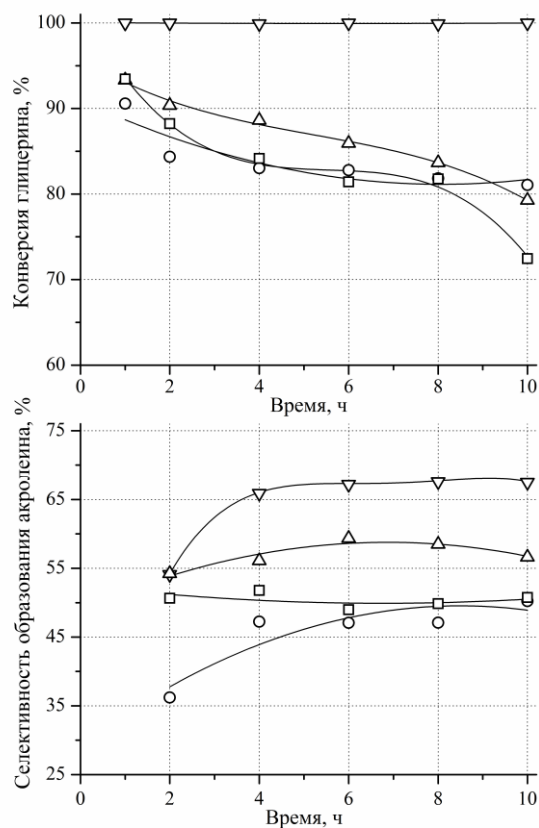


Рис. 3.10 Конверсия глицерина и селективность образования акролеина в присутствии борсодержащего оксида алюминия (0.5; 1; 5 – содержание  $B_2O_3$ , % масс.). Температура процесса –  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы –  $0.2\text{ см}^3/\text{мин}$ , нагрузка на катализатор –  $0.0225\text{ л}/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{мин})$ .

$\triangle$  –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\nabla$  –  $0.5B_2O_3/\gamma\text{-Al}_2O_3$ ;  $\circ$  –  $1B_2O_3/\gamma\text{-Al}_2O_3$ ;  $\square$  –  $5B_2O_3/\gamma\text{-Al}_2O_3$

Модифицирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  оксидом бора приводит к увеличению количества кислых центров средней силы. Введение в структуру оксида алюминия небольших количеств  $B_2O_3$  (до 1 % масс.) приводит к незначительному повышению кислотности [205].

Образец  $0.5B_2O_3/\gamma\text{-Al}_2O_3$  обладает узким распределением кислотных центров по силе, при этом максимум распределения соответствует кислым центрам средней силы, что обуславливает его высокую активность в процессе дегидратации глицерина. Дальнейшее повышение кислотности  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  за счет введения

больших количеств оксида бора приводит к снижению селективности образования акролеина и увеличению дезактивации катализатора.

Проведенные исследования показали, что условия приготовления оксида алюминия (рН среды на стадии осаждения, введение ПАВ, температура прокаливания и природа кислоты-пептизатора) оказывают существенное влияние на структурно-фазовые особенности исследуемых систем и, соответственно, активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации. В результате были выбраны рекомендуемые условия приготовления катализатора дегидратации глицерина в акролеин:

- рН на стадии осаждения – 10;
- пептизатор – щавелевая кислота;
- температура прокаливания – 600 °С;
- модифицирующая добавка – оксид бора (до 1 % масс.).

В данных условиях получена каталитическая система БАО-1 ( $0.5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), характеризующаяся умеренной кислотностью (концентрация кислотных центров – 110 мкмоль/г) и развитой мезопористостью (удельная площадь поверхности – 185 м<sup>2</sup>/г). Данная каталитическая система характеризуется высокой селективностью и стабильностью в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин (после 10 ч проведения процесса селективность образования акролеина составила ~ 67 % при полной конверсии глицерина).



## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН

В данном разделе представлены результаты исследования закономерностей процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе БАО-1.

### 4.1 Исследование влияния температуры на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин

Методика экспериментов представлена в главе 6. Результаты экспериментов представлены в приложении П14.

На рисунке 4.1 представлены зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина при различных температурах после 8 ч проведения процесса.

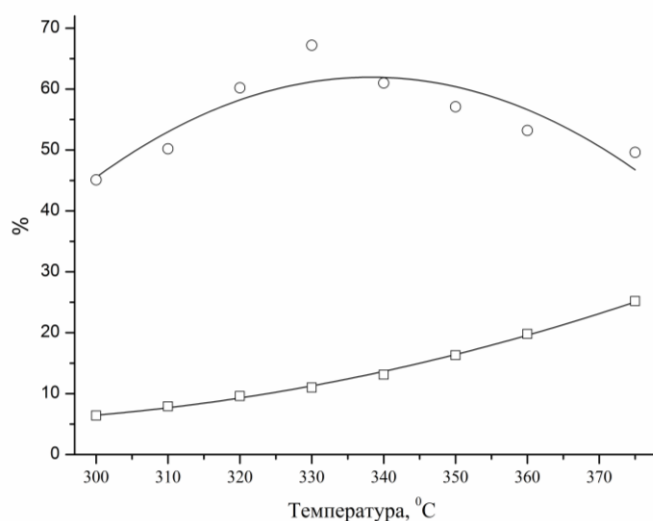


Рис. 4.1 Зависимость конверсии глицерина и селективности образования акролеина от температуры процесса после 8 ч в присутствии катализатора  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Расход исходной реакционной массы –  $1.0 \text{ см}^3/\text{мин}$ , концентрация водного раствора глицерина – 20 %, масса катализатора – 0.25 г.

□ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

Как показано на рисунке 4.1, при проведении процесса при температурах ниже 320 °С наблюдается резкое падение селективности. По-видимому, это связано с более медленной десорбцией продуктов реакции и глицерина, что приводит к увеличению выхода продуктов олигомеризации.

При температурах более 350 °С наблюдается снижение селективности образования акролеина за счет увеличения количества продуктов конденсации акролеина, о чем свидетельствует увеличение массы катализатора после проведения процесса. Кроме того, при увеличении температуры наблюдается увеличение селективности образования ацетальдегида за счет протекания процесса глубокого разложения глицерина.

Наибольшая селективность образования акролеина достигается в интервале температур 320-350 °С.

#### **4.2 Исследование влияния концентрации глицерина в исходной реакционной массе на основные показатели процесса парофазной дегидратации**

Методика экспериментов представлена в главе 6. Результаты экспериментов представлены в приложении П15.

На рисунке 4.2 представлены построенные по экспериментальным данным графические зависимости конверсии глицерина и селективности образования акролеина от концентрации глицерина после 8 ч проведения процесса.

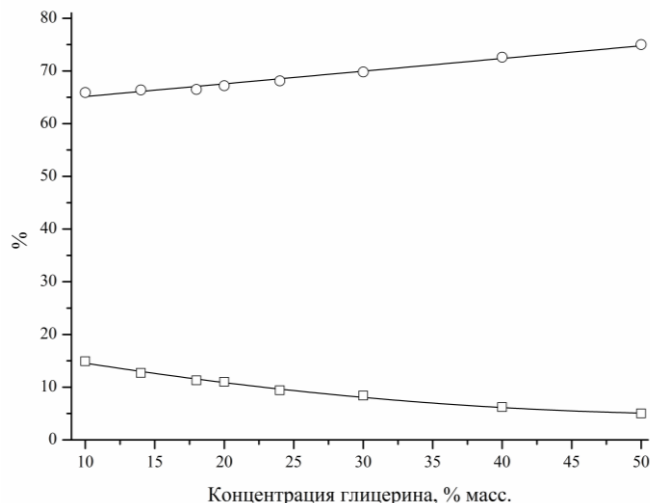


Рис. 4.2 Зависимость конверсии глицерина и селективности образования акролеина после 8 ч проведения процесса от концентрации водного раствора глицерина. Температура – 330 °С, расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин, масса катализатора – 0.25 г.

□ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

Как видно из рисунка 4.2, при увеличении концентрации глицерина в питающем потоке конверсия глицерина снижается, а селективность образования акролеина практически не меняется в интервале 10-30 %. Для концентрации водного раствора глицерина 40-50 % характерна наибольшая селективность образования акролеина. Однако при увеличении концентрации глицерина более 30 % наблюдается быстрая дезактивация (рисунок 4.3). По-видимому, это связано с тем, что происходит блокирование активных центров катализатора продуктами конденсации акролеина. Использование водного раствора глицерина с концентрацией ниже 10 % масс. нецелесообразно за счет увеличения затрат на выделение продуктов реакции.

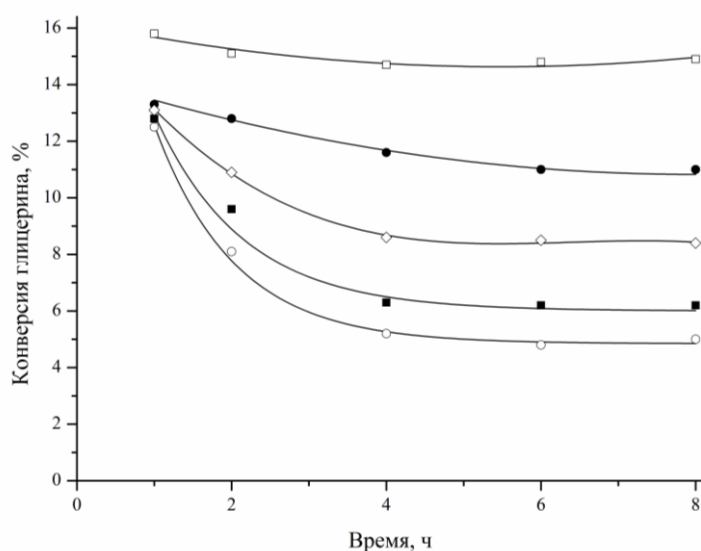


Рис. 4.3 Зависимость конверсии глицерина от времени при различных концентрациях глицерина в питающем потоке. Температура – 330 °С, расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин, масса катализатора – 0.25 г.

□ – 10 % масс.; ● – 20 % масс.; ◇ – 30 % масс.; ■ – 40 % масс.; ○ – 50 % масс.

### 4.3 Исследование кинетических закономерностей и построение математической модели процесса парофазной дегидратации глицерина

Изучение кинетических закономерностей является важной частью разработки любого процесса, так как позволяет решать важные практические задачи – расчет предполагаемого реакционного узла, определение оптимальных для образования целевого продукта параметров. Кинетические эксперименты проводили в интервале температур 320-350 °С и концентрации глицерина в питающем потоке 10-30 % масс.

#### 4.3.1 Определение области протекания процесса парофазной дегидратации глицерина

Процесс парофазной дегидратации глицерина является гетерогенно-каталитической реакцией. При экспериментальном исследовании гетерогенно-

каталитических процессов необходимо знать область, в которой протекает реакция, от чего зависит вид описывающих их кинетических уравнений. Таким образом, на первом этапе работы была определена область протекания реакции.

Методика экспериментов по определению области протекания процесса представлена в главе 6.

Во избежание нарушения гидродинамического режима потока реагентов кинетические эксперименты проводили с соблюдением условия  $d_p \geq 6 \div 12d_{кат}$ , где  $d_p$  – диаметр трубки реактора,  $d_{кат}$  – диаметр зерна катализатора [206].

Для определения возможности протекания процесса парофазной дегидратации глицерина во внутридиффузионной области были проведены эксперименты с фракциями зерен катализатора, имеющими разные размеры: 1.0-1.5 мм, 2.0-3.0 мм, 3.0-4.0 мм и 4.0-5.0 мм. Гранулы меньшего размера получали механическим дроблением гранул большего размера. Полученные результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Влияние размера зерна катализатора БАО-1  
на степень превращения глицерина\*

Размер зерна катализатора, мм	Степень превращения глицерина, %
1.0-1.5	10.9
2.0-3.0	11.0
3.0-4.0	11.2
4.0-5.0	8.4

\* Температура – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин.

Из данных, приведенных в таблице 4.1, можно сделать вывод, что при использовании катализатора БАО-1 с размером зерна менее 4.0 мм, влияние внутренней диффузии на скорость протекания процесса парофазной дегидратации глицерина может быть исключено. Поэтому при изучении кинетических законо-

мерностей исследуемого процесса применялась фракция зерен катализатора 2.0-3.0 мм.

При внешнедиффузионной области гетерогенного катализа определяющей является диффузия через пограничную пленку у внешней поверхности катализатора, толщина которой,  $a$ , следовательно, и диффузионное сопротивление, зависит от линейной скорости исходной смеси [206, 207]. Линейную скорость исходной смеси при прочих равных условиях можно варьировать, проводя серию опытов с разной массой катализатора и соответственным изменением объемного потока (подачи) реакционной смеси, чтобы сохранить постоянным отношение массы катализатора к объемной подаче исходной смеси (условное время контакта):

$$V = \frac{m_{кат}}{W_0}, \text{ (Г}_{кат} \cdot \text{МИН)}/\text{Л} \quad (4.1)$$

где  $m_{кат}$  – масса катализатора, г;

$W_0$  – объемный расход исходной газовой смеси, л/мин.

Изменение или постоянство конверсии глицерина свидетельствовало о наличии или отсутствии внешнедиффузионного торможения. Экспериментальные данные по определению возможности протекания процесса дегидратации глицерина во внешнедиффузионной области представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Зависимость конверсии глицерина от условного времени контакта\*

$V, \text{ (Г}_{кат} \cdot \text{МИН)}/\text{Л}$	$m_{кат}, \text{ Г}$	$W_0, \text{ Л}/\text{МИН}$	$X_{г}, \text{ \%}$
0.104	0.250	2.415	11.0
	0.375	3.622	10.5
	0.500	4.829	10.8
0.207	0.250	1.207	20.2
	0.375	1.811	20.9
	0.500	2.415	19.9
0.414	0.250	0.604	38.9
	0.500	1.207	38.5
	1.000	2.415	37.9
0.828	0.250	0.302	67.3
	0.375	0.459	66.4
	0.500	0.604	68.1

\* Температура – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %

Из данных в таблице 4.2 наглядно видно, что даже в широкой области условного времени контакта и при высоких конверсиях внешнедиффузионное торможение отсутствует.

#### **4.3.2 Построение математической модели процесса парофазной дегидратации глицерина**

Основная цель кинетических исследований – получение эмпирического уравнения скорости реакции, которое адекватно бы описывало влияние различных переменных параметров, прежде всего концентраций исходных веществ и температуры на скорость протекания процесса. Для расчета реактора лучше всего выбирать простейшую форму уравнения скорости, которое хорошо согласуется с экспериментальными результатами в необходимом диапазоне рабочих условий. Наиболее часто для описания кинетики различных процессов используют экспоненциальные функции, поскольку они удобны для последующих инженерных расчетов реакционной аппаратуры.

Разработку кинетической модели процесса парофазной дегидратации глицерина проводили с использованием метода «дифференциального реактора» [208], который позволяет избежать сложной операции интегрирования кинетических уравнений.

Дифференциальным можно считать обычный проточный лабораторный реактор вытеснения, если эксперименты проводятся с небольшой массой (высотой слоя) катализатора и относительно высокой скоростью подачи исходной смеси. В условиях небольшой степени превращения исходных веществ, справедливо предположение о линейном изменении скорости реакции или концентрации вещества по длине слоя. Поэтому дифференциальная скорость реакции для гетерогенно-каталитических парофазных процессов может быть определена следующим образом:

- скорость превращения исходных веществ  $r_i = \frac{F_{0,i} \cdot X_i}{m_{кат}}$ , МОЛЬ/(МИН·Г<sub>кат</sub>) (4.2)

- скорость образования продуктов реакции  $r_i = \frac{F_i}{m_{кат}}$ , МОЛЬ/(МИН·Г<sub>кат</sub>) (4.3)

где  $F_{0,i}, F_i$  – мольный поток  $i$ -ого компонента на входе и выходе из реакционной зоны, соответственно, МОЛЬ/МИН;

$m_{кат}$  – масса катализатора, Г;

$X_i$  – степень превращения  $i$ -ого компонента;

Применительно к исследуемому нами процессу парофазной дегидратации глицерина скорость реакции по ключевым веществам можно рассчитать следующим образом:

$$r_1 = \frac{F_1}{m_{кат}}, \quad (4.4)$$

$$r_2 = \frac{F_2}{m_{кат}}, \quad (4.5)$$

$$r_3 = \frac{F_3}{m_{кат}}, \quad (4.6)$$

$$r_4 = \frac{F_{0,4} \cdot X}{m_{кат}}, \quad (4.7)$$

где  $r_1, r_2, r_3, r_4$  – скорость образования акролеина, ацетола, ацетальдегида и расходования глицерина, соответственно, МОЛЬ/(МИН·Г<sub>кат</sub>);

$F_1, F_2, F_3$  – мольный поток образовавшихся акролеина, ацетола, ацетальдегида на выходе из реакционной зоны, соответственно, МОЛЬ/МИН;

$F_{0,4}$  – начальный мольный поток глицерина, МОЛЬ/МИН;

$m_{кат}$  – масса катализатора, Г;

$X$  – конверсия глицерина.

Таким образом, были получены следующие кинетические уравнения:

- скорость образования акролеина  $r_1 = k_{0,1} \cdot e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}} \cdot C_4^{n_1}$ , (4.8)

- скорость образования ацетола  $r_2 = k_{0,2} \cdot e^{-\frac{E_{a,2}}{RT}} \cdot C_4^{n_2}$ , (4.9)



$$\text{- скорость образования ацетальдегида } r_3 = k_{0,3} \cdot e^{-\frac{E_{a,3}}{R \cdot T}} \cdot C_4^{n_3}, \quad (4.10)$$

$$\text{- скорость расходования глицерина } r_4 = k_{0,4} \cdot e^{-\frac{E_{a,4}}{R \cdot T}} \cdot C_4^{n_4}, \quad (4.11)$$

где  $r_1, r_2, r_3$  – скорость образования акролеина, ацетола и ацетальдегида, соответственно, моль/(мин·Г<sub>кат</sub>);

$r_4$  – скорость расходования глицерина, моль/(мин·Г<sub>кат</sub>);

$k_{0,i}$  – предэкспоненциальный множитель;

$C_4$  – концентрация глицерина на выходе из реакционной зоны, моль/л;

$E_{a,i}$  – энергия активации, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$T$  – температура, К;

$n_i$  – порядок реакции.

С учетом стехиометрии и приведенных кинетических уравнений, скорости изменения мольных потоков компонентов реакционной массы будут следующими, моль/(мин·Г<sub>кат</sub>) [206]:

$$\frac{dF_1}{dm_{кат}} = r_1, \quad (4.12)$$

$$\frac{dF_2}{dm_{кат}} = r_2, \quad (4.13)$$

$$\frac{dF_3}{dm_{кат}} = r_3, \quad (4.14)$$

$$\frac{dF_4}{dm_{кат}} = -r_4, \quad (4.15)$$

$$\frac{dF_5}{dm_{кат}} = r_4 - (r_1 + r_2 + r_3), \quad (4.16)$$

где  $r_5$  – скорость образования побочных продуктов, моль/(мин·Г<sub>кат</sub>);

$F_5$  – мольный поток побочных продуктов, моль/мин.

Методика кинетических экспериментов представлена в главе 6. Результаты экспериментов представлены в приложении П16.

Для предварительной оценки порядков реакций по глицерину был использован дифференциальный метод Вант-Гоффа [209]. Тогда кинетические уравнения изменения начальной скорости расходования глицерина и образования продуктов реакции от начальной концентрации глицерина примут вид:

$$\text{- скорость образования акролеина } \ln r_{0,1} = \ln k_1 + n_1 \ln C_{0,4}, \quad (4.17)$$

$$\text{- скорость образования ацетола } \ln r_{0,2} = \ln k_2 + n_2 \ln C_{0,4}, \quad (4.18)$$

$$\text{- скорость образования ацетальдегида } \ln r_{0,3} = \ln k_3 + n_3 \ln C_{0,4}, \quad (4.19)$$

$$\text{- скорость расходования глицерина } \ln r_{0,4} = \ln k_4 + n_4 \ln C_{0,4}. \quad (4.20)$$

Графический вид линеаризованных уравнений представлен на рисунке 4.4.

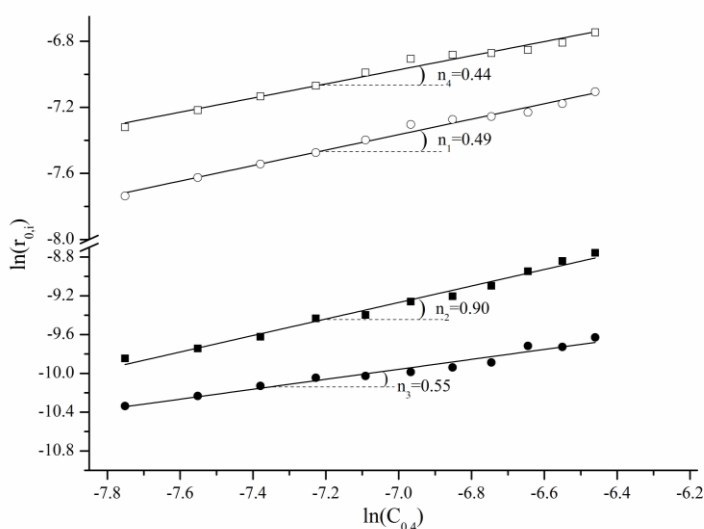


Рис. 4.4 Логарифмические зависимости скорости образования акролеина (○), ацетола (■), ацетальдегида (●) и расходования глицерина (□). Концентрация водного раствора глицерина – 20 % масс., температура – 330 °С, расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин.

Математическую обработку экспериментальных данных и оценку кинетических констант, входящих в обобщенные математические модели кинетики парофазной дегидратации глицерина, проводили методом «дифференциальной эволюции» (differential evolution) [210], реализованном в программном продукте Mathematica 5.0.

Результаты математической обработки по предлагаемой модели представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Результаты математической обработки экспериментальных данных

Параметр	Значение
$k_{0,1}$	$(3.98 \pm 0.07) \cdot 10^2$
$k_{0,2}$	$(2.55 \pm 0.05) \cdot 10^3$
$k_{0,3}$	$(5.52 \pm 0.11) \cdot 10^5$
$k_{0,4}$	$(1.20 \pm 0.02) \cdot 10^4$
$E_{a,1}$ , кДж/моль	$50.18 \pm 0.11$
$E_{a,2}$ , кДж/моль	$53.89 \pm 0.10$
$E_{a,3}$ , кДж/моль	$95.08 \pm 0.10$
$E_{a,4}$ , кДж/моль	$65.30 \pm 0.09$
$n_1$	$0.47 \pm 2.46 \cdot 10^{-3}$
$n_2$	$0.90 \pm 2.85 \cdot 10^{-3}$
$n_3$	$0.59 \pm 2.86 \cdot 10^{-3}$
$n_4$	$0.47 \pm 2.68 \cdot 10^{-3}$

Параметры и их доверительные интервалы в таблице 4.3 определены при уровне значимости 0.05 (доверительная вероятность 95 %). Адекватность полученных уравнений оценивали с помощью критерия Фишера. Для оценки воспроизводимости экспериментов был поставлен ряд параллельных опытов, результаты которых представлены в приложении П 4.3. В таблице 4.4 представлены опытные и критическое значения критерия Фишера для всех кинетических уравнений.

Оценка адекватности математической модели\*

Кинетическое уравнение	Дисперсия воспроизводимости	Дисперсия адекватности	Опытное значение критерия Фишера	Критическое значение критерия Фишера
Скорость образования акролеина	$2.27 \cdot 10^{-9}$	$4.09 \cdot 10^{-9}$	1.80	3.76
Скорость образования ацетола	$8.98 \cdot 10^{-11}$	$1.35 \cdot 10^{-10}$	1.50	
Скорость образования ацетальдегида	$1.63 \cdot 10^{-11}$	$5.06 \cdot 10^{-11}$	3.10	
Скорость расходования глицерина	$4.82 \cdot 10^{-9}$	$1.65 \cdot 10^{-8}$	3.42	

\* Определено при уровне значимости 0.05.

Поскольку опытные значения критерия Фишера меньше критического, полученные кинетические уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

На рисунках 4.5-4.8 представлено сравнение результатов расчетов по полученной кинетической модели с исходной экспериментальной информацией.

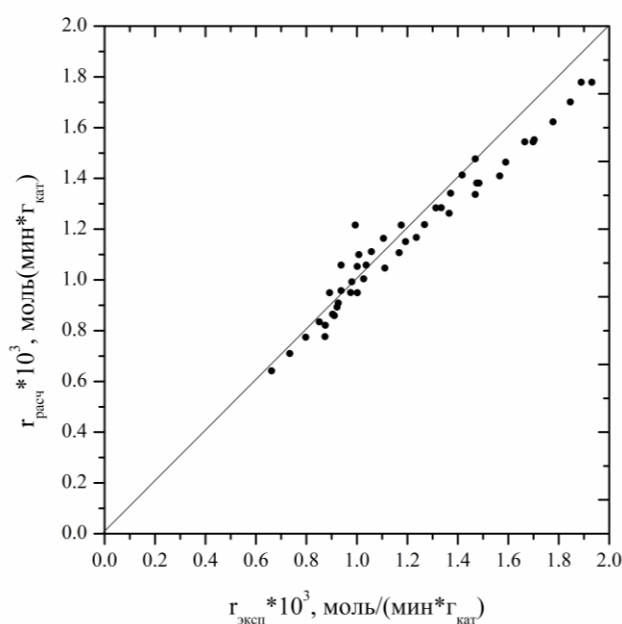


Рис. 4.5 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей расходования глицерина.

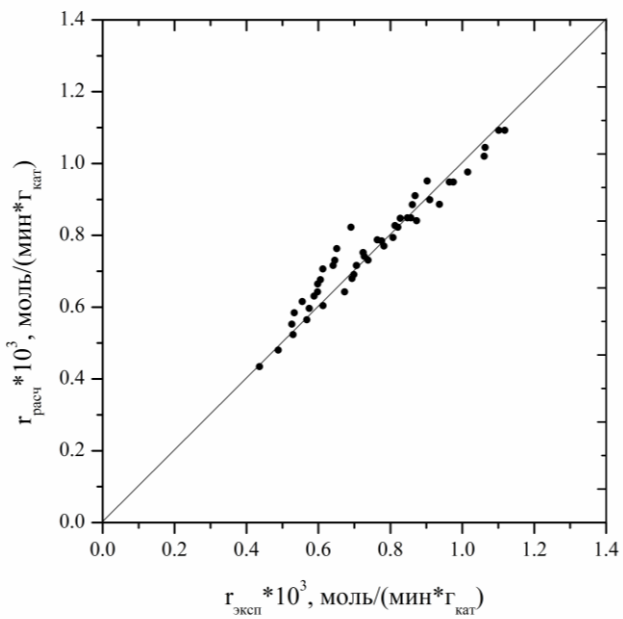


Рис. 4.6 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей образования акролеина.

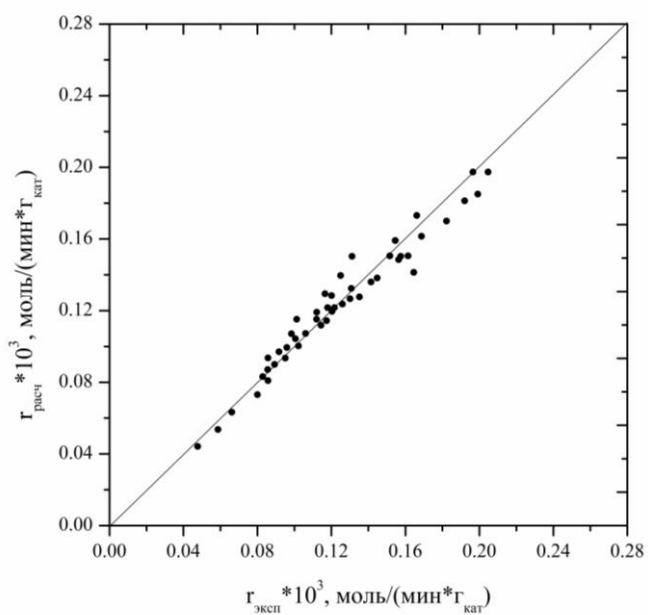


Рис. 4.7 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей образования ацетона.

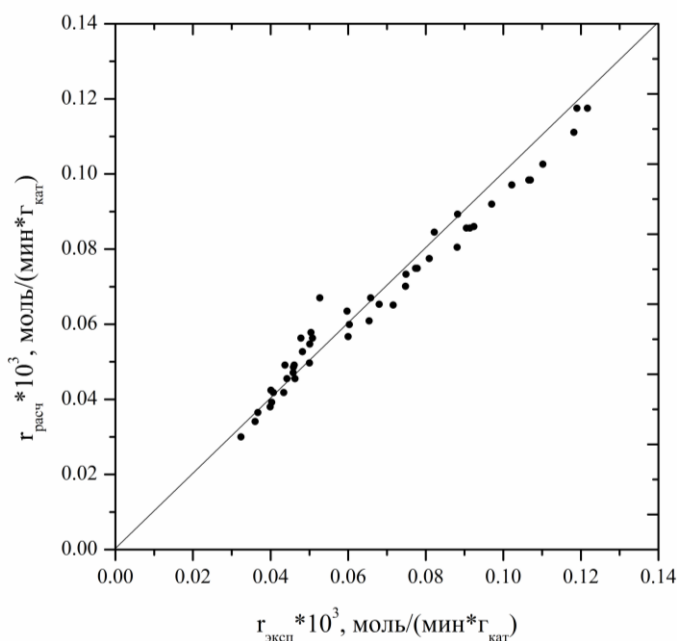


Рис. 4.8 Сравнение экспериментальных и расчетных скоростей образования ацетальдегида.

На базе предложенных кинетических уравнений были определены оптимальные условия проведения процесса парофазной дегидратации глицерина. Результаты оптимизации технологических параметров процесса парофазной дегидратации глицерина представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Технологические параметры процесса парофазной дегидратации глицерина

Параметр	Значение
Температура, °С	330
Концентрация глицерина в питающем потоке, % масс.	30
Нагрузка на катализатор	0.0338 л/(Г <sub>кат</sub> ·мин)
Степень превращения глицерина, %	99.9
Селективность образования акролеина, %	67.6

При проведении процесса дегидратации глицерина в течение 30 ч в присутствии катализатора БАО-1 дезактивация была незначительной, селективность образования акролеина составила 68 % (рисунок 4.9). Результаты эксперимента представлены в приложении П17.

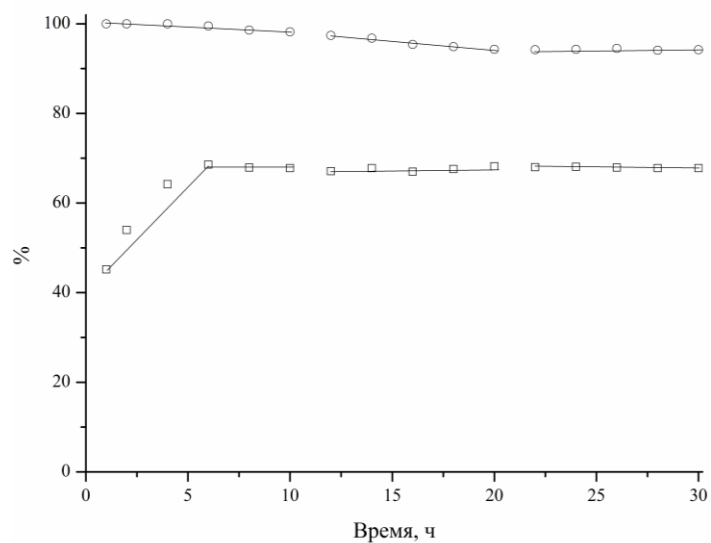


Рис. 4.9 Длительный каталитический эксперимент по парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 30 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0338 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

□ – конверсия глицерина; ○ – селективность образования акролеина

## **5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКРОЛЕИНА ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ ГЛИЦЕРИНА**

### **5.1 Принципиальная технологическая схема получения акролеина**

С целью проведения технико-экономического анализа разработанной технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на катализаторе БАО-1 с использованием системы компьютерного моделирования ChemCad 6.3. разработана принципиальная (расчетная) технологическая схема процесса.

Разработка технологической схемы проводилась на основании полученных данных по основным закономерностям и по кинетике процесса (глава 4). Для расчета была принята производительность опытно-промышленной установки – 1000 тонн в год акролеина при 8000 рабочих часов в году.

Узел выделения и очистки товарного акролеина разработан на основе анализа состава реакционных смесей, полученных в ходе исследований, анализа фазовых равновесий в системе исходных веществ и продуктов реакций, а также анализа научной и патентной литературы [3, 211]. Исходя из того, что на данный момент не существует стандартов, предъявляемых к качеству акролеина, расчет проводился исходя из требования к акролеину – не менее 95 % основного вещества в товарном продукте.

Для получения данных по равновесиям жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции дегидратации глицерина в акролеин использовали уравнение NRTL. Параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL находили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad 6.3. Неизвестные параметры бинарного взаимодействия для уравнения NRTL находили с помощью псевдоэкспериментальных данных, полученных методом UNIFAC (Aspen Plus 7.1).

Принципиальная (расчетная) схема процесса получения акролеина приведена на рисунке 5.1.



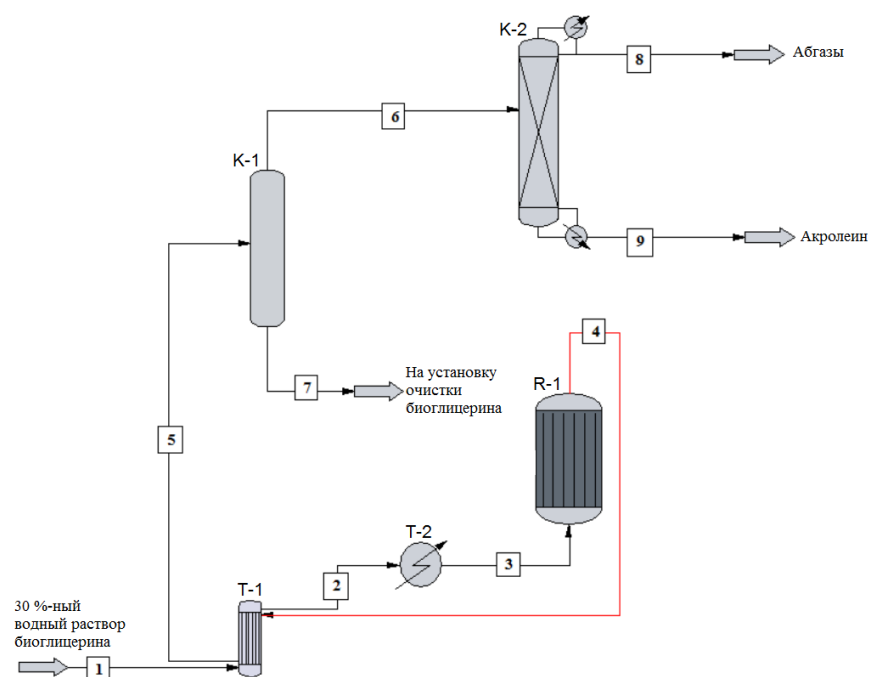


Рис. 5.1 Принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на катализаторе БАО-1.

T-1 – теплообменник; T-2 – испаритель; R-1 – реактор синтеза акролеина; K-1 – колонна заковки; K-2 – колонна выделения товарного акролеина

30 %-ный водный раствор биоглицерина (поток 1), полученный очисткой биоглицерина-сырца по комбинированной технологии очистки ГЛИЦЕРОЛ-1 [212], подогревается в теплообменнике T-1 до температуры  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и подается на испаритель T-2, обогреваемый топочными газами. Паровая смесь с температурой  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлением 1 атм подается в трубное пространство реактора синтеза R-1, где на катализаторе БАО-1 происходит дегидратация глицерина с образованием акролеина.

Реакционный поток, состоящий из акролеина, ацетола, воды и примесей ацетальдегида с олигомерами глицерина, с температурой  $330\text{-}335\text{ }^{\circ}\text{C}$  подается в теплообменник T-1 для подогрева исходного сырья, где охлаждается до температуры  $190\text{-}195\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

После теплообменника T-1 паровой поток далее направляется в колонну заковки K-1. Из нижней части колонны K-1 отводится вода, содержащая 5 % ацетола и 2.5 % продуктов конденсации глицерина, и направляется на установку очист-

ки биоглицерина-сырца (поток 7). Дистиллят колонны К-1 направляется в колонну К-2, в которой удаляются легколетучие компоненты – ацетальдегид и формальдегид, направляемые на утилизацию (поток 8).

На основании проведенных расчетов с использованием системы компьютерного моделирования химико-технологических процессов ChemCad 6.3 при проведении процесса дегидратации 30 %-ного водного раствора глицерина при 330 °С и 1 атм степень превращения глицерина составила 100 %; выход акролеина – 67.6 %; удельная производительность реактора 72.6 кг/(ч·м<sup>3</sup><sub>кат</sub>). Содержание акролеина в товарном продукте – 96.8 %. Составы и свойства потоков, полученные в ходе расчетов представлены в приложении П18.

Расходные коэффициенты по сырью и энергозатратам приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Нормы расхода основных видов сырья и энергоресурсов на производство 1 тонны акролеина

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну акролеина
<b>Сырье</b>		
1. Очищенный 30 %-ный водный раствор биоглицерина	кг	7936.5
<b>Энергоресурсы</b>		
2. Пар (0.4МПа)	Гкал	0.32
3. Техническая вода	м <sup>3</sup>	251.6
4. Природный газ	м <sup>3</sup>	1026.0

## 5.2 Технико-экономический анализ разрабатываемой технологии получения акролеина

Для сопоставления технико-экономических показателей производства акриловой кислоты дегидратацией глицерина с традиционной технологией, основанной на окислении пропилена, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну товарного продукта.

При расчете себестоимости учитывались затраты на сырье и энергетику, так как они вносят наибольший вклад в итоговую себестоимость. Стоимость пропилена, пара, технологической воды и природного газа оценивалась по рыночным ценам и тарифам для промышленных предприятий на 2015 год (Восточный промузел, г. Дзержинск).

Стоимость 30 %-ного водного раствора биоглицерина оценивалась исходя из стоимости биоглицерина-сырца (84 %) и затрат на его очистку по данным, предоставленным ООО «Тосол-Синтез».

Для определения расходных коэффициентов по сырью и энергоресурсам технологии получения акриловой кислоты окислением пропилена использовали результаты моделирования процесса в программе ChemCad 6.3 на основе технологического регламента [213] и литературных данных [3]. В качестве исходных данных было принято: температура проведения процесса – 340 °С; конверсия пропилена – 95.5 %; выход акролеина – 82 %; выход акриловой кислоты – 9 %; выход оксидов углерода – 4.5 %. Состав питающего потока перед входом в реактор – 9.6 % масс. пропилена; 6.4 % масс. воды; 84.0 % масс. воздуха.

На рисунке 5.2 представлена расчетная схема процесса получения акролеина на окислением акролеина.

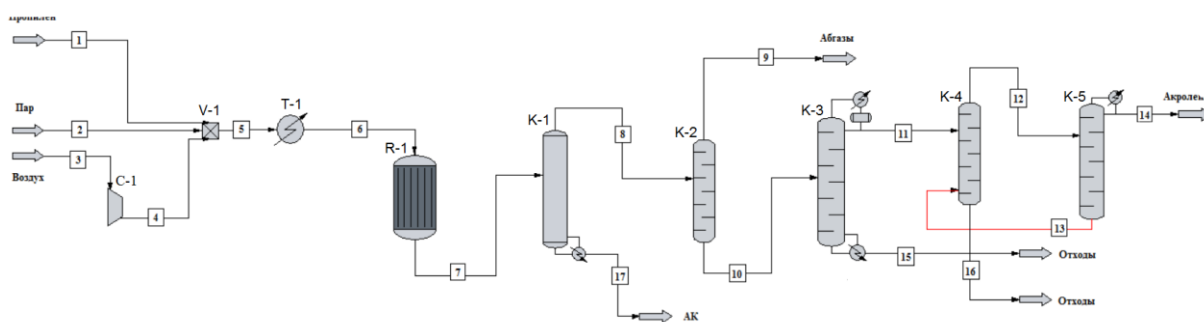


Рис. 5.2. Принципиальная технологическая схема получения акролеина окислением пропилена.

С-1 – компрессор; Т-1 – теплообменник; V-1 – смеситель; R-1 – реактор окисления; К-1 – колонна закалки; К-2 – колонна отгонки легколетучих компонентов; К-3 – колонна отгонки акролеина-сырца; К-4, К-5 – колонны выделения товарного акролеина

Расходные коэффициенты по сырью и энергозатратам приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Нормы расхода основных видов сырья и энергоресурсов на производство 1 тонны акролеина окислением пропилена

Наименование	Единица измерения	Количество на 1 тонну акролеина
<b>Сырье</b>		
1. Очищенный 30%-ный водный раствор биоглицерина	кг	894.4
<b>Энергоресурсы</b>		
2. Пар (0.4МПа)	Гкал	1.07
3. Техническая вода	м <sup>3</sup>	176.3
4. Природный газ	м <sup>3</sup>	127.0

Результаты сравнения технико-экономических показателей приведены в сводной таблице 5.3.

Таблица 5.3

Результаты сравнения технико-экономических показателей

Технология	Затрат на сырье, руб/т	Затраты на энергетику, руб/т	Общая себестоимость, руб/т
Окисление пропилена	39568	3531	43099
Дегидратация глицерина	31184	8732	39916

Исходя из энергосырьевых издержек на производство (таблица 5.3), можно сделать вывод о том, что себестоимость акролеина по разработанной технологии на 7 % ниже по сравнению с себестоимостью акролеина, получаемого по традиционной технологии окисления пропилена.

## **6 ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА**

### **6.1 Реагенты и материалы**

#### **6.1.1 Исходные вещества**

Глицерин квалификации ЧДА (ГОСТ 6259-75) с содержанием основного вещества 99.74 % масс. использовался без предварительной очистки.

Акролеин (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества 95 % масс. использовался без предварительной очистки.

Акриловая кислота (ТУ 2431-001-52470063-2002) с содержанием основного вещества 99.8 % масс. использовалась без предварительной очистки.

Ацетол (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества 95 % масс. использовался без предварительной очистки.

Ацетальдегид (SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Germany) с содержанием основного вещества не менее 99 % масс. использовался без предварительной очистки.

#### **6.1.2 Прочие вещества**

Аллиловый спирт (ТУ 6-09-3879-75) с содержанием основного вещества не менее 99.9 % масс. использовался без предварительной очистки.

Каолин квалификации ЧДА (ГОСТ 21285-75) использовался без предварительной очистки.

Хлорид аммония квалификации ХЧ (ГОСТ 3373-72) использовался без предварительной очистки.

Алюминий азотнокислый 9-водный квалификации Ч (ГОСТ 3757-75) с содержанием основного вещества 98 % масс. использовался без предварительной очистки.

Аммиак водный раствор 25 % масс. (ГОСТ 3760-79) использовался без предварительной очистки.

Щавелевая кислота квалификации ЧДА (ГОСТ 22180-76) использовалась без предварительной очистки.

Лимонная кислота квалификации ЧДА (ГОСТ 3652-69) использовалась без предварительной очистки.

Адипиновая кислота квалификации ЧДА (ГОСТ 10558-80) использовалась без предварительной очистки.

ПЭГ-300 и ПЭГ-400 (ТУ 2483-007-71150986-2006) использовались без предварительной очистки.

МПЭГ-1000 (ТУ 2483-013-71150986-2009) использовался без предварительной очистки.

Цирконий хлорокись(IV) 8-водный квалификации Ч (ТУ 6-09-3677-74) использовался без предварительной очистки.

Кобальт (II) азотнокислый 6-водный квалификации ЧДА (ГОСТ 4528-78) использовался без предварительной очистки.

Олово четыреххлористое безводное квалификации Ч (ТУ 6-09-3182-92) использовалось без предварительной очистки.

Железо (III) азотнокислое 9-водное квалификации Ч (ГОСТ 4111-74) использовалось без предварительной очистки.

Тетрабутоксититанат квалификации ХЧ (ТУ 6-09-2738-89) использовался без предварительной очистки.

Борная кислота квалификации ЧДА (ГОСТ 9656-75) использовалась без предварительной очистки.

Серная кислота квалификации ЧДА (ГОСТ 4204-77) использовалась без предварительной очистки.

Глинозем (ГОСТ 30559-98) использовался без предварительной очистки.

Поливиниловый спирт высший сорт (ГОСТ 10779-78 с изм. 1, 2) использовался без предварительной очистки.

## 6.2 Методика подготовки цеолитов

Для сравнения каталитической активности и стабильности были использованы цеолиты структуры FAU (HX, HY), MFI (HCBM/HZSM-5), BEA (H $\beta$ ).

Для перевода в кислотную форму цеолитов NaX (ЗАО «Нижегородские сорбенты») обрабатывали 5 %-ным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl при 80 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании. Обработанные образцы высушивали при 100-110 °С в течение 3 ч и прокаливали 2 ч при 400 °С.

Цеолиты CBV-760/HY, CP811C-300/H $\beta$  (Zeolyst International, Inc.) формовали с каолином. Цеолит смешивали с каолином в соотношении 9:1 (масс.) до получения однородной смеси. Для получения пластичной формуемой массы к полученной смеси добавляли небольшое количество бидистиллированной воды. Полученную массу перемешивали до состояния однородной пластичной пасты и экструдировали. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток и прокаливали 2 ч при 400 °С.

Образец H-ЦБМ/H-ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские сорбенты») использовали без специальной подготовки.

## 6.3 Методика подготовки катализаторов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образцы АП-10, АП-56, АП-64, КР-104, А-64, А-56, И-62 использовали без специальной подготовки.

## 6.4 Методика приготовления сульфатированных оксидов

Для приготовления каталитических систем SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> в качестве предшественников были использованы циркония хлорокись(IV) 8-водный, олово четыреххлористое безводное, железо (III) азотнокислое 9-водное и тетрабутоксититанат, которые растворя-

ли в воде, после чего добавляли водный раствор аммиака до  $\text{pH}=9$ . Полученный осадок отмывали водой и сушили при  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение суток и прокаливали.

Высушенный порошок, смешанный в определенном соотношении с глиноземом, поливиниловым спиртом и парафином, пептизировали  $1\text{M}$  серной кислотой. Экструдаты сушили на воздухе в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч. Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.

## **6.5 Методика приготовления катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

### **6.5.1 Приготовление $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различным значением $\text{pH}$ среды в конце стадии осаждения псевдобемита**

Для изучения влияния  $\text{pH}$  на стадии осаждения на структурно-фазовые особенности оксида алюминия и его активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин 45 г нитрата алюминия 9-водного растворяли в 100 мл воды при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления заданного значения  $\text{pH}$  (8-11). Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение суток. Высушенный порошок, представляющий собой псевдобемит, пептизировали водным раствором щавелевой кислоты. Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.



### **6.5.2 Приготовление $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавлением порообразователей на стадии осаждения псевдобемита**

45 г нитрата алюминия 9-водного растворяли в 100 мл воды при 20 °С. К полученному раствору добавляли ПЭГ-300, ПЭГ-400, МПЭГ-1000 или глицерин в количестве 1 % мол., после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления рН=10. Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре 110 °С в течение суток.

Высушенный порошок, представляющий собой псевдобемит, пептизировали водным раствором щавелевой кислоты. Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при 600 °С. Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.

### **6.5.3 Приготовление $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пептизацией псевдобемита различными органическими кислотами**

45 г нитрата алюминия 9-водного растворяли в 100 мл воды при 20 °С, после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления рН=10. Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре 110 °С в течение суток.

Высушенный порошок, представляющий собой псевдобемит, пептизировали водными растворами щавелевой, лимонной и адипиновой кислоты (10 % масс. в расчете на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при 600 °С. Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.

#### **6.5.4 Приготовление $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ различной термообработкой псевдобемита**

45 г нитрата алюминия 9-водного растворяли в 100 мл воды при 20 °С, после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления рН=10. Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре 110 °С в течение суток.

Высушенный порошок, представляющий собой псевдобемит, пептизировали водным раствором щавелевой кислоты. Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при заданной температуре (400-800 °С). Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.

#### **6.5.5 Модифицирование $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ различными добавками**

Катализаторы  $10\text{ZrO}_2$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $10\text{CoO}$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (где 10 – содержание оксида кобальта и циркония в продукте, % масс.) получали методом соосаждения. Необходимые количества нитрата алюминия 9-водного растворяли с соответствующей солью в воде при 20 °С, после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления рН=10. Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре 110 °С в течение суток. Высушенный порошок пептизировали водным раствором щавелевой кислоты. Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при 600 °С. Полученные гранулы измельчали и просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм.

Катализаторы  $\text{V}_2\text{O}_5$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ / $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получали методом пропитки. Метод заключается в обработке предварительно полученного оксида алюминия требуемым количеством раствора ортоборной кислоты, нитрата лантана (III) или сульфата церия (IV). Необходимое количество нитрата алюминия 9-

водного растворяли в воде при 20 °С, после чего к раствору добавлялся водный раствор аммиака до установления pH=10. Полученный осадок промывали водой для удаления нитрат-ионов, фильтровали и сушили при температуре 110 °С в течение суток. Высушенный порошок, представляющий собой псевдобемит, пептизировали водным раствором щавелевой кислоты. Полученную пластичную массу экструдировали. Экструдаты сушили при комнатной температуре в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при 600 °С. Полученные гранулы измельчали, просеивали для получения фракции 2.0-3.0 мм и обрабатывали необходимым количеством раствора ортоборной кислоты, нитрата лантана (III) 6-водного или сульфата церия (IV) 4-водного в течение 24 ч. Полученный образец сушили при температуре 110 °С в течение 2 ч, после чего подвергали термической обработке в течение 4 ч при 600 °С.

## **6.6 Методики экспериментов и анализа**

### **6.6.1 Методика экспериментов по сравнению каталитической активности и стабильности различных систем**

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке с проточным реактором 1. Схема установки представлена на рисунке 6.1.

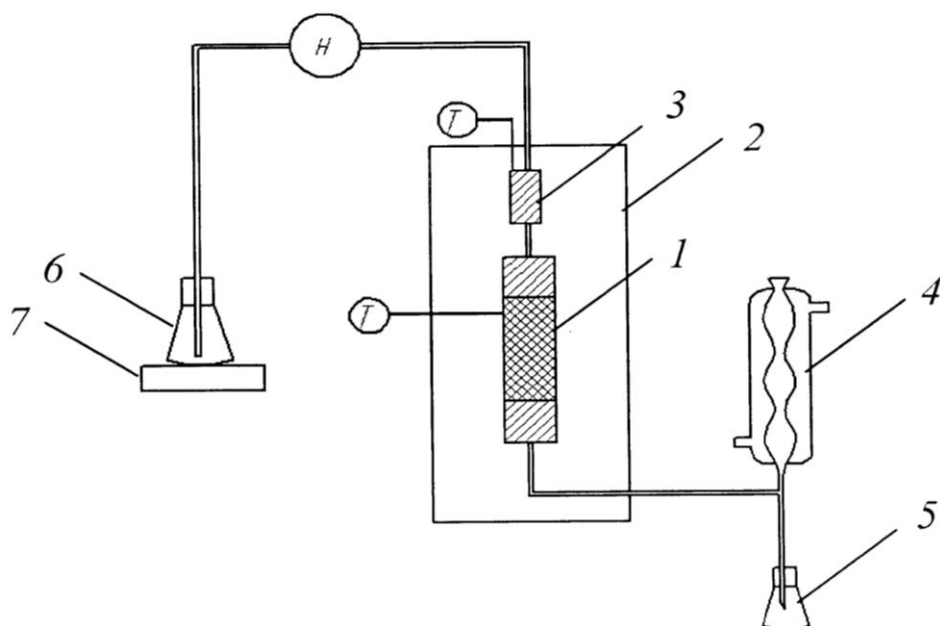


Рис. 6.1 Установка паровозной дегидратации глицерина.

1 – реактор, 2 – термостат, 3 – испаритель, 4 – конденсатор, 5 – пробоотборник, 6 – исходная емкость, 7 – весы, Н – насос, Т – термопара

В реактор между слоями инертной насадки загружали навеску катализатора. Катализатор предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм.

Все эксперименты проводили при 375 °С и атмосферном давлении. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. Нагрузка на катализатор по чистому глицерину составляла 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин). 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5. Отбор проб производили каждый час.

### **6.6.2 Методика экспериментов по исследованию влияния температуры на активность и стабильность катализаторов А-64 и АП-64 в процессе парофазной дегидратации глицерина**

Все эксперименты проводили в интервале температур 280-375 °С и атмосферном давлении. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. Нагрузка на катализатор по чистому глицерину составляла 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин). 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

В реактор между слоями инертной насадки загружали навеску катализатора. Катализатор предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н и испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5. Отбор проб производили каждый час.

### **6.6.3 Методика экспериментов по сравнению каталитической активности и стабильности синтезированных катализаторов**

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Схема установки представлена на рисунке 6.1.

Все эксперименты проводили при 330 °С и атмосферном давлении. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. Нагрузка на катализатор по чистому глицерину составляла 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин). 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5. Отбор проб производили каждый час.

#### **6.6.4 Методика экспериментов по исследованию влияния температуры на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин**

Эксперименты проводили в интервале температур 300-375 °С и атмосферном давлении на лабораторной установке непрерывного действия, схема которой представлена на рисунке 6.1. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 1.0 см<sup>3</sup>/мин.

Катализатор БАО-1 (0.5В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>/γ-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub>) предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 0.25 г.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5. Отбор проб производили каждый час.

### **6.6.5 Методика экспериментов по исследованию влияния концентрации глицерина в исходной реакционной массе на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина**

Все эксперименты проводили при 330 °С и атмосферном давлении на лабораторной установке непрерывного действия, схема которой представлена на рисунке 6.1. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. Водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 1.0 см<sup>3</sup>/мин.

Катализатор БАО-1 предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 0.25 г.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5. Отбор проб производили каждый час.

### **6.6.6 Методика экспериментов по определению области протекания процесса парофазной дегидратации глицерина**

Все эксперименты проводили при 330 °С и атмосферном давлении на лабораторной установке непрерывного действия, схема которой представлена на рисунке 6.1. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. 20 %-ный водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом.

Катализатор БАО-1 предварительно измельчали и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 0.25 г.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5.

Все эксперименты проводили в стационарных условиях работы катализатора после 20-часового холостого пробега.

### **6.6.7 Методика кинетических экспериментов**

Эксперименты проводили в интервале температур 320-350 °С и атмосферном давлении на лабораторной установке непрерывного действия, схема которой представлена на рисунке 6.1. Отклонение температуры в течение процесса не превышало 0.5 °С. Водный раствор глицерина подавали с постоянным расходом 1.0 см<sup>3</sup>/мин.

Катализатор БАО-1 предварительно измельчали для получения гранул размером 2.0-3.0 мм и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Масса катализатора во всех экспериментах составляла 0.25 г.

Реактор 1 устанавливали в термостат 2, после чего катализатор предварительно выдерживали при заданной температуре в токе азота в течение 1 часа. Далее подачу азота прекращали, и с постоянным расходом с помощью насоса Н в испаритель 3 подавался водный раствор глицерина.

Паровой поток, выходящий из реактора, конденсировался в криостатируемом (-20 °С) обратном холодильнике 4. Продукты реакции собирались в пробоотборнике 5.

Все эксперименты проводили в стационарных условиях работы катализатора после 20-часового холостого пробега.



### 6.6.8 Методика газохроматографического анализа

Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VertiBond 1701 (длина – 60 м, внутренний диаметр – 0.25 мм, толщина пленки – 0.25 мкм).

Режим работы прибора и времена удерживания веществ приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1

Режим работы хроматографа

Параметр	Значение параметра
Температура термостата колонок, °С	170
Температура испарителя, °С	200
Температура детектора, °С	200
Давление газа-носителя (He) на входе в колонку, кгс/см <sup>2</sup>	1.800
Сброс	1:50
Поддув газа-носителя на детектор, см <sup>3</sup> /мин	20
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	25
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	250
Времена удерживания веществ, мин	
ацетальдегид	6.40
акролеин	6.61
ацетол	8.03
глицерин	9.25

### 6.6.9 Методика определения пористой структуры и удельной поверхности катализаторов

Определение пористой структуры и удельной площади поверхности используемых в работе катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome Instruments).

### **6.6.10 Методика определения кислотных свойств катализаторов**

Определение кислотных свойств катализаторов проводили по модифицированному методу Тамеле [214-216]. Катализатор, суспендированный в н-гексане, титровали н-бутиламином в присутствии индикатора п-диметиламиноазобензола. Так как п-диметиламиноазобензол имеет  $pK_a=+3,3$ , определяемые кислотные центры имели силу по шкале Гаммета  $H_0 \leq +3,3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена сравнительная оценка эффективности кислотных катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин. Показано, что среди испытанных каталитических систем катализаторы на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее эффективными.

2. Проведена оптимизация состава и разработана методика получения катализатора на основе гамма-оксида алюминия. Проведенные исследования показали, что условия приготовления оксида алюминия (рН среды на стадии осаждения, введение ПАВ, температура прокаливания и природа кислоты-пептизатора) оказывают существенное влияние на структурно-фазовые особенности исследуемых систем и, соответственно, активность и стабильность катализатора в процессе дегидратации. В результате были выбраны оптимальные условия приготовления катализатора дегидратации глицерина в акролеин: рН на стадии осаждения – 10; пептизатор – щавелевая кислота; температура прокаливания – 600 °С; модифицирующая добавка – оксид бора (до 1 % масс.). В данных условиях получена каталитическая система БАО-1 ( $0.5\text{B}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), характеризующаяся умеренной кислотностью (концентрация кислотных центров – 110 мкмоль/г) и развитой мезопористостью (удельная площадь поверхности – 185 м<sup>2</sup>/г).

3. Исследованы основные закономерности и определены оптимальные условия процесса получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на разработанном катализаторе БАО-1.

4. Исследована кинетика процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе. Найдены константы обобщенных кинетических моделей дегидратации глицерина. Полученные кинетические уравнения для скоростей образования продуктов реакции и расходования исходного вещества адекватно описывают экспериментальные данные.

5. Разработана высокоэффективная технология получения акролеина из растительного сырья. Проведен технико-экономический анализ технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина. Разработана принципиаль-

ная технологическая схема получения акролеина. Проведена оценка основных экономических характеристик разработанной технологии, и сравнение ее с существующей технологией на основе пропилена. Показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энергосырьевых затрат на 7 %.

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$X_G$  – конверсия глицерина

$\Phi_{AK}$  – селективность образования акролеина

$\Phi_{AC}$  – селективность образования ацетола

$\Phi_{AA}$  – селективность образования ацетальдегида

$T$  – температура

$t$  – время

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Интернет ресурс. [www.icis.com](http://www.icis.com).
2. Winnacker-Kuchler: *Chemische Technik / Fifth edition*. Vol. 8. Wiley-VCH, Weinheim. 2005. P. 724-727.
3. Lu L., Ye X. P., Bozell J. J. A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5, № 7. P. 1162-1180.
4. Method of preparing 1,3-propanediol: пат. 5015789 US. № 07/563152; заявл. 03.08.1990; опубл. 14.05.1991. 6 с.
5. Process for the production of 1,3-propanediol: пат. 6140543 US. № 09/016444; заявл. 30.01.1998; опубл. 31.10.2000. 6 с.
6. Spitzner D., in *Science of Synthesis*. Thieme, Stuttgart. 2005. Vol. 15. P. 11-284.
7. Payne G.B. A new epoxy aldehyde: synthesis of glycidaldehyde from acrolein and hydrogen peroxide // *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80, № 23. P. 6461.
8. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. *Основы химии и технологии мономеров*. М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. 696 с.
9. Arntz D., Fischer A., Höpp M., Jacobi S., Sauer J., Ohara T., Sato T., Shimizu N., Schwind H. Acrolein and Methacrolein // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. 2012. Vol. 1. P. 329-346.
10. Etzkorn W.G. Acrolein and derivatives // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2009. Vol. 1. P. 265-288.
11. Process for the manufacture of unsaturated aldehydes: пат. 2245582 US. № 232160; заявл. 28.09.1938; опубл. 17.06.1941. 7 с.
12. Process for the manufacture of unsaturated aldehydes: пат. 2246037 US. № 359932; заявл. 05.10.1940; опубл. 17.06.1941. 5 с.
13. Андреас Ф., Греббе К. *Химия и технология пропилена*. Пер. с нем. Л.: Химия, 1973. 368 с.

14. Malinowski S., Palion W.J. Gas phase reactions of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of solid catalysts containing fluorin // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1974. Vol. 1, № 1. P. 73-78.
15. Palion W.J., Malinowski S. Gas phase reactions of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of mixed solid catalysts containing silica and alumina // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1974. Vol. 1, № 4. P. 461-465.
16. Dumitriu E., Huleea V., Bilbab N., Carjaa G., Azzouz A. Synthesis of acrolein by vapor phase condensation of formaldehyde and acetaldehyde over oxides loaded zeolites // *Journal of Molecular Catalysis*. 1993. Vol. 79, № 1-3. P. 175-185.
17. Dumitriu E., Bilba N., Lupascu M., Azzouz A., Hulea V., Cirje G., Nibou D. Vapor-phase condensation of formaldehyde and acetaldehyde into acrolein over zeolites // *Journal of Catalysis*. 1994. Vol. 147, № 1. P. 133-139.
18. Алхазов Т.Г., Аджамов К.Ю., Ханмамедова А.К. Каталитическое окисление пропилена // *Успехи химии*. 1982. Т. 51, № 6. С. 950-967.
19. Кейко Н.А., Воронков М.Г. Методы синтеза акролеина и его  $\alpha$ -замещенных // *Успехи химии*. 1993. Т. 62, № 8. С. 796-812.
20. Catalytic oxidation of hydrocarbons: пат. 2486842 US. № 677530; заявл. 18.06.1948; опубл. 01.11.1949. 6 с.
21. Volta J.-C., Moraweck B. Specificity of  $\text{MoO}_3$  crystalline faces in propene oxidation // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1980. № 8. P. 338-339.
22. Volta J.-C., Bertrand O., Floquet N. On the reaction specificity of  $\text{MoO}_3$  faces: the role of  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$  as a precursor for  $\text{MoO}_3$  propylene oxidation catalysts // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1985. № 19. P. 1283-1285.
23. Zakharov I.I., Popova G.Ya., Andruschkevich. Effect of molybdenum ion coordination on acrolein adsorption on  $\alpha$ - and  $\beta$ -cobalt molybdate // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1982. Vol. 19, № 3-4. P. 367-371.
24. Theobald F., Laarif A., Hewat A.W. Redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$  by neutron diffraction and the catalytic oxidation of propene // *Materials Research Bulletin*. 1985. Vol. 20, № 6. P. 653-665.

25. Hayakawa T., Tsunoda T., Orita H., Kameyama T., Ueda M., Fukuda K., Takehira K. A solid electrolyte-aided study of alkene oxidation on a molybdate catalyst having the scheelite structure // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1988. № 24. P. 1593-1594.
26. Catalyst for partial oxidation and preparation method thereof: пат. 7544633 US. № 11/064016; заявл. 24.02.2005; опубли. 09.06.2009. 6 с.
27. Catalysts for low temperature selective oxidation of propylene, methods of making and using the same: пат. 6143928 US. № 09/131949; заявл. 10.08.1998; опубли. 07.11.2000. 7 с.
28. Catalyst comprising a multimetal oxide mass for gas phase oxidation of organic compounds: пат. 19855913 DE. № 1998155913; заявл. 03.12.1998; опубли. 08.06.2000. 12 с.
29. Molybdenum-based complex oxide catalysts: пат. 1055455 EP. № 20000304451; заявл. 25.05.2000; опубли. 29.11.2000. 11 с.
30. Catalyst and production of unsaturated aldehyde and unsaturated acid: пат. 1028877 JPH. № 19970084627; заявл. 19.03.1997; опубли. 03.02.1998. 7 с.
31. Catalyst for production of unsaturated aldehyde and unsaturated carboxylic acid, and process for its production: пат. 2005159620 US. № 11/033271; заявл. 12.01.2005; опубли. 21.07.2005. 6 с.
32. Method for producing acrolein and/or acrylic acid from propane: пат. 64266433 US. № 09/763225; заявл. 10.08.1999; опубли. 20.02.2001. 15 с.
33. Kim Y.-C., Ueda W., Moro-Oka Y. Selective oxidation of propane involving homogeneous and heterogeneous steps over multicomponent metal oxide catalysts // *Applied Catalysis*. 1991. Vol. 70, № 1. P. 175-187.
34. Jiang H., Lu W., Wan H. Synthesis of acrolein from partial oxidation of propane on Mo-V-Te-P-O catalysts prepared by different methods // *Catalysis Communications*. 2004. Vol. 5, № 1. P. 29-34.
35. Huang C.J., Guo W., Yi X.D., Weng W.Z., Wan H.L. Effect of support on performance of MoVTeO catalyst for selective oxidation of propane to acrolein // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. Vol. 147. P. 661-666.



36. Vitry D., Dubois J.-L., Ueda W. Strategy in achieving propane selective oxidation over multi-functional Mo-based oxide catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004. Vol. 220, № 1. P. 67-76.
37. Xie W., Peng H., Chen L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst // *Applied Catalysis A: General*. Vol. 300, № 1. P. 67-74.
38. Abdullah A.Z., Razali N., Lee K.T. Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalyzed transesterification of palm oil using response surface methodology // *Fuel Processing Technology*. Vol. 90, № 7-8. P. 958-964.
39. Ayoub M., Abdullah A.Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16, № 5. P. 2671-2686.
40. Интернет ресурс. [www.icispricing.com](http://www.icispricing.com).
41. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol // *Green Chemistry*. 2008. Vol. 10. № 1, P. 13-30.
42. Katryniok B., Paul S., Capron M., Dumeignil F. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2, № 8. P. 719-730.
43. Katryniok B., Paul S., Dumeignil F. Recent developments in the field of catalytic dehydration of glycerol to acrolein // *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3, № 8. P. 1819-1834.
44. Pagliaro M., Rossi M. *The future of glycerol* / Second edition. 2010. Royal Society of Chemistry. Great Britain. 190 p.
45. Posada J.A., Rincon L.E., Cardona C.A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: addressing the glycerol problem // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 111. P. 282-293.
46. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 27. P. 475-493.

47. Tan H.W., Abdul Aziz A.R., Aroua M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 27. P. 118-127.
48. Procédé de fabrication d'acroléine: пат. 695931 FR. № 695931; заявл. 21.05.1930; опублик. 23.12.1930. 2 с.
49. Process of converting a polyhydric alcohol to a carbonyl compound: пат. 2042224 US. № 732660; заявл. 27.06.1934; опублик. 26.05.1936. 7 с.
50. Production of acrolein from glycerol: пат. 2558520 US. № 005197; заявл. 29.01.1948; опублик. 26.06.1951. 2 с.
51. Verfahren zur herstellung von acrolein und dessen verwendung: пат. 4238493 DE. № 19924238493; заявл. 14.11.1992; опублик. 21.04.1994. 8 с.
52. Process for production of acrolein from glycerol: пат. 20100168472 US. № 12/592182; заявл. 20.11.2009; опублик. 01.07.2010. 7 с.
53. Method for preparing acrolein by catalyzing dehydration of liquid phase of glycerol by using alkali metal heteropoly acid salts: пат. 102659540 CN. № 20121128727; заявл. 28.04.2012; опублик. 12.09.2012. 5 с.
54. De Oliveira A.S., Vasconcelos S.J.S., de Sousa J.R., de Sousa F.F., Filho J.M., Oliveira A.C. Catalytic conversion of glycerol to acrolein over modified molecular sieves: activity and deactivation studies // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 168, № 2. P. 765-774.
55. Shen L., Yin H., Wang A., Feng Y., Shen Y., Wu Z., Jiang T. Liquid phase dehydration of glycerol to acrolein catalyzed by silicotungstic, phosphotungstic, and phosphomolybdic acids // *Chemical Engineering Journal*. 2012. Vol. 180. P. 277-283.
56. Zsigmond A., Bata P., Fekete M., Notheisz F. Catalytic dehydration of glycerol under mild condition: an environmentally benign acrolein production // *Journal of Environmental Protection*. 2010. Vol. 1, № 2. P. 201-205.
57. Qadariyah L., Sumarno M., Machmudah S., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M. Degradation of glycerol using hydrothermal process // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102, № 19. P. 9267-9271.

58. Manufacturing method of acrolein: пат. 103242148 CN. № 2013146642; заявл. 06.02.2013; опубл. 14.08.2013. 30 с.
59. Method and apparatus for synthesizing acrolein: пат. 2011012007 JP. № 20090157090; заявл. 01.07.2009; опубл. 20.01.2011. 21 с.
60. Method for producing acrolein using supercritical water: пат. 2010013367 JP. № 20080172466; заявл. 01.07.2008; опубл. 21.01.2010. 17 с.
61. Method for producing acroleins and apparatus producing the same: пат. 2009132663 JP. № 20070311802; заявл. 30.11.2007; опубл. 18.06.2009. 22 с.
73. Synthesis method of acrolein: пат. 2011136943 JP. № 20090297832; заявл. 28.12.2009; опубл. 14.07.2011. 15 с.
62. Bühler W., Dinjus E., Ederer H.J., Kruse A., Mas C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2002. Vol. 22, № 1. P. 37-53.
63. Ott L., Bicker M., Vogel H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production // *Green Chemistry*. 2006. Vol. 8, № 2. P. 214-220.
64. Lehr V., Sarlea M., Ott L., Vogel H. Catalytic dehydration of biomass-derived polyols in sub- and supercritical water // *Catalysis Today*. 2007. Vol. 121, № 1-2. P. 121-129.
65. Watanabe M., Iida T., Aizawa Y., Aida T.M., Inomata H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water // *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98, № 6. P. 1285-1290.
67. Ramayya S., Brittain A., DeAlmeida C., Mok W., Antal M.J. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water // *Fuel*. 1987. Vol. 66, № 10. P. 1364-1371.
68. Method for preparing acrolein through catalysis of glycerol liquid phase dehydration by using imidazole ion liquid: пат. 102936190 CN. № 20121396977; заявл. 18.10.2012; опубл. 20.02.2013. 6 с.
69. Method for preparing acrolein through catalysis of glycerol liquid phase dehydration by using pyridine ion liquid: пат. 102936189 CN. № 20121396895; заявл. 18.10.2012; опубл. 20.02.2013. 6 с.

70. Method for preparing acrolein by catalyzing dehydration of glycerol with immobilized acidic ionic liquid: пат. 102267882 CN. № 20111259688; заявл. 05.09.2011; опубл. 07.12.2011. 6 с.
71. Method for preparing acraldehyde from liquid-phase dehydration of glycerin catalyzed by quaternary ammonium salt ionic liquid: пат. 102942462 CN. № 20121395864; заявл. 18.10.2012; опубл. 27.02.2013. 6 с.
72. Katryniok B., Paul S., Bellière-Baca V., Rey P., Dumeignil F. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol // *Green Chemistry*. 2010. V. 12. № 12. P. 2079-2098.
73. Preparation of acrolein comprises dehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen, with a quantity far from the explosive range at any point of installation: пат. 2882052 FR. № 20050001499; заявл. 15.02.2005; опубл. 18.08.2006. 21 с.
74. Zhou C.-J., Huang C.-J., Zhang W.-G., Zhai H.-S., Wu H.-L., Chao Z.-S. Synthesis of micro- and mesoporous ZSM-5 composites and their catalytic application in glycerol dehydration to acrolein // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. Vol. 165. P. 527-530.
75. Kim Y.T., Jung K.-D., Park E.D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 393, № 1-2. P. 275-287.
76. Kim Y.T., Jung K.-D., Park E.D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 131, № 1-3. P. 28-36.
77. Jia C.-J., Liu Y., Schmidt W., Lu A.-H., Schüth F. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein // *Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 269, № 1. P. 71-79.
78. Gu Y., Cui N., Yu Q., Li C., Cui Q. Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 429-430. P. 9-16.
- 79 Method for selectively preparing acraldehyde and hydroxy-acetone: пат. 103242149 CN. № 20131181282; заявл. 15.05.2013; опубл. 14.08.2013. 9 с.

80. Witsuthammakul A., Sooknoi T. Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 413-414. P. 109-116.
81. Molecular sieve catalyst for catalyzing and dehydrating glycerin to prepare acraldehyde and preparation method of molecular sieve catalyst: пат. 103521256 CN. № 20131459066; заявл. 07.10.2013; опубл. 22.01.2014. 8 с.
82. García-Sancho C., Moreno-Tost R., Mérida-Robles J., Santamaría-González J., Jiménez-López A., Maireles-Torres P. Zirconium doped mesoporous silica catalysts for dehydration of glycerol to high added-value products // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 433-434. P. 179-187.
83. Kim Y.T., Jung K.-D., Park E.D. Effect of Al content on the gas-phase dehydration of glycerol over silica-alumina-supported silicotungstic acid catalysts // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2012. Vol. 33, № 7. P. 2369-2377.
84. Carriço C.S., Cruz F.T., Santos M.B., Pastore H.O., Andrade H.M.C., Mascarenhas A.J.S. Efficiency of zeolite MCM-22 with different  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratios in gas phase glycerol dehydration to acrolein // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 181. P. 74-82.
85. Possato L.G., Diniz R.N., Garetto T., Pulcinelli S.H., Santilli C.V., Martins L. A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 300. P. 102-112.
86. Dalla Costa B.O., Peralta M.A., Querini C.A. Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 472. P. 53-63.
87. Process for manufacturing acrolein from glycerol: пат. 2009127889 WO. № 2008IB00919; заявл. 16.04.2008; опубл. 22.10.2009. 25 с.
88. Method for preparing catalyst of acraldehyde catalyst by selective dehydration of glycerol: пат. 103041864 CN. № 20121480141; заявл. 22.11.2012; опубл. 17.04.2013. 8 с.

89. Alhanash A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 378, № 1. P. 11-18.
90. Tsukuda E., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T. Production of acrolein from glycerol over silica supported heteropoly acids // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8, № 9. P. 1349-1353.
91. Process for dehydration of polyhydric alcohols: пат. 2007058221 WO. № 2006JP322777; заявл. 15.11.2006; опубл. 24.05.2007. 74 с.
92. Atia H., Armbruster U., Martin A. Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds // *Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 258, № 1. P. 71-82.
93. Phosphotungstic acid modified catalyst, preparation method and application in acrolein preparation thereof: пат. 101786020 CN. № 201019026084; заявл. 05.02.2010; опубл. 28.07.2010. 10 с.
94. Kim Y.T., Jung K.-D., Park E.D. Gas-phase dehydration of glycerol over supported silicotungstic acids catalysts // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2010. Vol. 31, № 11. P. 3283-3290.
95. Shen L., Feng Y., Yin H., Wang A., Yu L., Jiang T., Shen Y., Wu Z. Gas phase dehydration of glycerol catalyzed by rutile TiO<sub>2</sub>-supported heteropolyacids // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. Vol. 17, № 3. P. 484-492.
96. Stošić D., Bennici S., Couturier J.-L., Dubois J.-L., Auroux A. Influence of surface acid–base properties of zirconia and titania based catalysts on the product selectivity in gas phase dehydration of glycerol // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 17. P. 23-28.
97. Chai S.-H., Wang H.-P., Liang Y., Xu B.-Q. Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 353, № 2. P. 213-222.

98. Ning L., Ding Y., Chen W., Gong L., Lin R., Lu Y., Xin Q. Glycerol dehydration to acrolein over activated carbon-supported silicotungstic acids // Chinese Journal of Catalysis. 2008. Vol. 29, № 3. P. 212-214.
99. Liu R., Wang T., Liu C., Jin Y. Highly selective and stable CsPW/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for dehydration of glycerol to acrolein // Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34, № 12. P. 2174-2182.
100. Haider M.H., Dummer N.F., Zhang D., Miedziak P., Davies T.E., Taylor S.H., Willock D.J., Knight D.W., Chadwick D., Hutchings G.J. Rubidium- and caesium-doped silicotungstic acid catalysts supported on alumina for the catalytic dehydration of glycerol to acrolein // Journal of Catalysis. 2012. Vol. 286. P. 206-213.
101. Atia H., Armbruster U., Martin A. Influence of alkaline metal on performance of supported silicotungstic acid catalysts in glycerol dehydration towards acrolein // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 393, № 1-2. P. 331-339.
102. Preparation of an acrolein comprises dehydration of glycerol in gas phase, in the presence of a solid, strong acid catalyst: пат. 2882053 FR. № 20050001500; заявл. 15.02.2005; опубли. 18.08.2006. 21 с.
103. Process for manufacturing acrolein from glycerol: 2179981 EP. № 20080167478; заявл. 24.10.2008; опубли. 28.04.2010. 14 с.
104. Ulgen A., Hoelderich W.F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 400, № 1-2. P. 34-38.
105. Ulgen A., Hoelderich W.F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts // Catalysis Letters. 2009. Vol. 131, № 1-2. P. 122-128.
106. Cavani F., Guidetti S., Trevisanut C., Ghedini E., Signoretto M. Unexpected events in sulfated zirconia catalyst during glycerol-to-acrolein conversion // Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 409-410. P. 267-278.
107. Lauriol-Garbey P., Loridant S., Bellière-Baca V., Rey P., Millet J.M.M. Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts: improvement of selectivity and stability by doping with SiO<sub>2</sub> // Catalysis Communications. 2011. Vol. 16, № 1. P. 170-174.

108. Suprun W., Lutecki M., Haber T., Papp H. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 309, № 1-2. P. 71-78.
109. Suprun W., Lutecki M., Gläser R., Papp H. Catalytic activity of bifunctional transition metal oxide containing phosphated alumina catalysts in the dehydration of glycerol // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011. Vol. 342–343. P. 91-100.
110. Dar B.A., Dadhwal S., Singh G., Garg P., Sharma P., Singh B. Vapour phase conversion of glycerol to acrolein over supported copper // *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2013. Vol. 38, № 1. P. 37-40.
111. Sato S., Akiyama M., Takahashi R., Hara T., Inui K., Yokota M. Vapor-phase reaction of polyols over copper catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 347, № 2. P. 186-191.
112. Tao L.-Z., Chai S.-H., Zuo Y., Zheng W.-T., Liang Y., Xu B.-Q. Sustainable production of acrolein: acidic binary metal oxide catalysts for gas-phase dehydration of glycerol // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 158, № 3-4. P. 310-316.
113. Lima C.L., Vasconcelos S.J.S., Filho J.M., Neto B.C., Rocha M.G.C., Bargiela P., Oliveira A.C. Nanocasted oxides for gas phase glycerol conversion // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 399, № 1-2. P. 50-62.
114. Mészáros S., Halász J., Kónya Z., Sipos P., Pálinkó I. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics // *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 80-81. P. 245-248.
115. Catalytic dehydration of alcohols and ethers over a ternary mixed oxide: пат. 2013072696 US. № 13/234277; заявл. 16.09.2011; опубл. 21.03.2013. 8 с.
116. Process for manufacturing acrolein from glycerol: пат. 2012010923 WO. № 2010IB02181; заявл. 19.07.2010; опубл. 26.01.2012. 32 с.
117. Method for preparing acrolein from glycerol or glycerine: пат. 2939791 FR. № 20080058624; заявл. 16.12.2008; опубл. 18.06.2010. 20 с.
118. Vanadium phosphorus oxide (VPO) catalyst and application thereof in preparation of acraldehyde from glycerol in dewatering manner: пат. 103801349 CN. № 20141101564; заявл. 19.03.2014; опубл. 21.05.2014. 11 с.



119. De Sousa H.S.A., de Assis A. Barros F., Vasconcelos S.J.S., Filho J.M., Lima C.L., Oliveira A.C., Ayala A.P., Junior M.C., Oliveira A.C. Ternary composites for glycerol conversion: The influence of structural and textural properties on catalytic activity // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 406, № 1-2. P. 63-72.
120. Tao L.-Z., Yan B., Liang Y., Xu B.-Q. Sustainable production of acrolein: catalytic performance of hydrated tantalum oxides for gas-phase dehydration of glycerol // *Green Chemistry*. 2013. Vol. 15, № 3. P. 696-705.
121. Shiju N.R., Brown D. ., Wilson K., Rothenberg G. Glycerol valorization: dehydration to acrolein over silica-supported niobia catalysts // *Topics in Catalysis*. 2010. Vol. 53, № 15-18. P. 1217-1223.
122. Chai S.-H., Wang H.-P., Liang Y., Xu B.-Q. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst // *Journal of Catalysis*. 2007. Vol. 250, № 2. P. 342-349.
123. Lauriol-Garbey P., Millet J.M.M., Loridant S., Bellière-Baca V., Rey P. New efficient and long-life catalyst for gas-phase glycerol dehydration to acrolein // *Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 280, № 1. P. 68-76.
124. Lauriol-Garbey P., Postole G., Loridant S., Auroux A., Bellière-Baca V., Rey P., Millet J.M.M. Acid–base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 106, № 1-2. P. 94-102.
125. Massa M., Andersson A., Finocchio E., Busca G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, SiO<sub>2</sub>-, and TiO<sub>2</sub>-supported Nb- and W-oxide catalysts // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 307. P. 170-184.
126. Massa M., Andersson A., Finocchio E., Busca G., Lenrick F., Wallenberg L.R. Performance of ZrO<sub>2</sub>-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 297. P. 93-109.
127. Omata K., Izumi S., Murayama T., Ueda W. Hydrothermal synthesis of W-Nb complex metal oxides and their application to catalytic dehydration of glycerol to acrolein // *Catalysis Today*. 2013. Vol. 201. P. 7-11.

128. Chiericato A., Basile F., Concepción P., Guidetti S., Liosi G., Soriano M.D., Trevisanut C., Cavani F., Nieto L.J.M. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure // *Catalysis Today*. 2012. Vol. 197, № 1. P. 58-65.
129. Liu Q., Zhang Z., Du Y., Li J., Yang X. Rare earth pyrophosphates: effective catalysts for the production of acrolein from vapor-phase dehydration of glycerol // *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 127, № 3-4. P. 419-428.
130. Deleplanque J., Dubois J.-L., Devaux J.-F., Ueda W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 157, № 1-4. P. 351-358.
131. Gu Y., Liu S., Li C., Cui Q. Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts // *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 301. P. 93-102.
132. Munshi M.K., Lomate S.T., Deshpande R.M., Rane V.H., Kelkar A.A. Synthesis of acrolein by gas-phase dehydration of glycerol over silica supported Bronsted acidic ionic liquid catalysts // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2010. Vol. 85, № 10. P. 1319-1324.
133. Acrolein preparation method: пат. 2897058 FR. № 20060001059; заявл. 07.02.2006; опубл. 10.08.2007. 15 с.
134. Preparation of acrolein or aqueous acrolein solution comprises dehydration of a cyclic acetal of glycerol in the presence of a solid catalyst comprising acidic oxides or mixed oxides, natural or synthetic silicate materials: пат. 102009027420 DE. № 20091027420; заявл. 02.07.2009; опубл. 05.01.2011. 12 с.
135. Method for the synthesis of acrolein from glycerol: пат. 2925490 FR. № 20070060075; заявл. 20.12.2007; опубл. 26.06.2009. 17 с.
136. Improved method for synthesizing acrolein from glycerol: пат. 2954311 FR. № 20090059379; заявл. 22.12.2009; опубл. 24.06.2011. 37 с.
137. Preparation of acrolein comprises dehydration of glycerol in the presence of molecular oxygen, with a quantity far from the explosive range at any point of installation: пат. 2882052 FR. № 20050001499; заявл. 15.02.2005; опубл. 18.08.2006. 21 с.

138. A process for producing acrolein: пат. 2468709 EP. № 20100193120; заявл. 30.11.2010; опубли. 27.06.2012. 16 с.
139. Отчет BusinesStat. Анализ рынка пропилена в России в 2008-2012 гг., прогноз на 2013-2017 гг.
140. Chai S.-H., Wang H.-P., Liang Y., Xu B.-Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid–base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol // *Green Chemistry*. 2007. Vol. 9, № 10. P. 1130-1136.
141. Corma A., Huber G. W., Sauvanaud L., O'Connor P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network // *Journal of Catalysis*. 2008. Vol. 257, № 1. P. 163-171.
142. Hegde S.G., Kumar R., Bhat R.N., Ratnasamy P. Characterization of the acidity of zeolite Beta by FTi.r. spectroscopy and t.p.d. of NH<sub>3</sub> // *Zeolites*. 1989. Vol. 9, № 3. P. 231-237.
143. Auroux A. Microcalorimetry methods to study the acidity and reactivity of zeolites, pillared clays and mesoporous materials // *Topics in Catalysis*. 2002. Vol. 19, № 3-4. P. 205-213.
144. Liu Y., Tüysüz H., Jia C.-J., Schwickardi M., Rinaldi R., Lu A.-H., Schmidt W., Schüth F. From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer // *Chemical Communications*. 2010. Vol. 46, № 8. P. 1238-1240.
145. Lippens B.C., Steggerda J.J. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts / B.G. Linsen, Acad press. London, 1970. 650 p.
146. Spitler C.A., Pollack S.S. On the X-ray diffraction patterns of η- and γ-alumina // *Journal of Catalysis*. 1981. Vol. 69, № 1. P. 241.
147. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А. Полиморфные превращения окисей и гидроокисей алюминия // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22, № 5. С. 1293-1299.
148. Ross J.R.H. Chapter 4 – Catalyst Preparation // *Heterogeneous Catalysis*. 2012. P. 65-96.
149. Cocks B.L., Jonson E.D., Merrill R.P. Planar models for alumina-based catalysts // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 1984. Vol. 26, № 2. P. 163-231.

150. Misra C. Industrial Alumina Chemicals. ACS Monograph. Vol. 184. ACS Washington, 1986. 165 p.
151. Čejka J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 254, № 3. P. 327-338.
152. Trueba M., Trasatti S.P.  $\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects // European Journal of Inorganic Chemistry. 2005. Vol. 2005, № 17. P. 3393-3403.
153. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. М., Химия, 1991. 230 с.
154. Baumgarten E., Hollenberg D., Höffkes H. Skeletal isomerization of hexenes on  $\gamma$ -alumina // Journal of Catalysis. 1983. Vol. 80, № 2. P. 419-426.
155. Ferreira M.L., Rueda E.H. Theoretical characterization of alumina and sulfated-alumina catalysts for n-butene isomerization // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002. Vol. 178, № 1-2. P. 147-160.
156. Amin A.M., Croiset E., Constantinou C., Epling W. Methane cracking using Ni supported on porous and non-porous alumina catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 11. P. 9038-9048.
157. Narayanan C.R., Srinivasan S., Datye A.K., Gorte R., Biaglow A. The effect of alumina structure on surface sites for alcohol dehydration // Journal of Catalysis. 1992. Vol. 138, № 2. P. 659-674.
158. Phung T.K., Lagazzo A., Crespo M.Á.R., Escribano V. S., Busca G. A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol // Journal of Catalysis. 2014. Vol. 311. P. 102-113.
159. Шефер К.И. Анализ дефектов в структурах гидрооксидов и оксидов алюминия на основе рентгенографических данных: автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Новосибирск, 2008.
160. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Д. Химия каталитических процессов. М., Мир, 1981. 342 с.
161. Шефер К.И., Черепанова С.В., Мороз Э.М., Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В. Особенности реальной структуры псевдобемитов: нарушения структуры и упа-

- ковки слоев, связанные с кристаллизационной водой // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 1. С. 137-147.
162. Мороз Э.М., Шефер К.И., Зюзин Д.А., Шмаков А.Н. Исследование локальной структуры оксидов алюминия, полученных различными методами // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52, № 2. С. 336-339.
163. Кацобашвили Я.З., Михеев Г.М. К вопросу о приготовлении шариковой активной окиси алюминия // Нефтепереработка и нефтехимия. М., 1964. № 12. С. 11-15.
164. Ozimek B., Grzechowiak J., Radomyski B. Pure pseudoboehmite from sodium aluminate // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1980. Vol. 13, № 4. P. 311-317.
165. Method for producing pseudoboehmites: пат. 4313923 US. № 06/220904; заявл. 29.12.1980; опубл. 02.02.1982. 6 с.
166. Sato T. Preparation of aluminium hydroxide by reacting sodium aluminate solutions with mineral acid // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2007. Vol. 31, № 1. P. 670-675.
167. Cai W., Li H., Zhang G. An innovative approach for pseudoboehmite precipitation from seeded sodium aluminate solutions // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010. Vol. 71, № 4. P. 515-518.
168. Production of attrition resistant alumina particles: пат. 3379499 US. № 331934; заявл. 19.12.1963; опубл. 23.04.1968. 3 с.
169. Method of producing pseudoboehmite from aluminium salt solutions: пат. 4297325 US. № 06/214215; заявл. 08.12.1980; опубл. 27.10.1981. 4 с.
170. Yang F., Wang Q., Yan J., Fang J., Zhao J., Shen W. Preparation of high pore volume pseudoboehmite doped with transition metal ions through direct precipitation method // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. Vol. 51. P. 15386-15392.
171. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // Известия СО АН СССР. Серия химические науки. 1986. Т. 4, № 11. С. 39-45.

172. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Barannik G.B., Kerzhenzev M.A. New catalysts and processes for environmental protection // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1995. Vol. 55, № 2. P. 489 - 499.
173. Парамзин С.М., Панкратьев Ю.Д., Паукштис Е.А. Изучение продуктов механохимической активации. I. Состояние воды в активированных образцах // *Известия СО АН СССР. Серия химические науки*. 1984. Т. 2, № 11. С. 33-39.
174. Дзисько В.А., Иванова А.С. Основные методы получения активного оксида алюминия // *Известия СО АН СССР. Серия химические науки*. 1985. Т. 15, № 5. С. 110-119.
175. Ламберов А.А. Разработка катализаторов процессов органического синтеза с использованием нового метода получения активного оксида алюминия: автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук. Казань, 1999.
176. Шмелев И.Г. Разработка низкотемпературного катализатора парофазной дегидратации 1-фенилэтанола (метилфенилкарбинола): автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Казань, 2003.
177. Trimm D.L., Stanislaus A. The control of pore size in alumina catalysts supports: a review // *Applied Catalysis*. 1986. Vol. 21, № 2. P. 215-238.
178. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Алюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. Новосибирск, 1998. 82 с. (Сер. Экология. Вып. 50).
179. Кефели Л.М. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, 1965. Т. 2. 240 с.
180. Snel R. Control of the porous structure of amorphous silica-alumina. 2. The effects of pH and reactant concentration // *Applied Catalysis*. 1984. Vol. 12, № 2. P. 189-200.
181. Okada K., Nagashima T., Kameshima Y., Yasumori A., Tsukada T. Relationship between formation conditions, properties, and crystallite size of boehmite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. Vol. 253, № 2. P. 308-314.

182. Surfactants in acid-peptized catalyst compositions: пат. 4705767 US. № 941672; заявл. 15.12.1986; опубл. 10.11.1987. 5 с.
183. Zhang L.-J., Dong W.-P., Chen Y.-Q., Shi Z.-H., Liu Z.-M., Zhao M., Gong M.-C. Characteristics of structure and texture of modified alumina preparing by peptizing method // *Chemical Journal of Chinese Universities*. 2007. Vol. 28, № 5. P. 968-970.
184. Márquez-Alvarez C., Žilková N., Pérez-Pariente J., Čejka J. Synthesis, characterization and catalytic applications of organized mesoporous aluminas // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2008. Vol. 50, № 2. P. 222-286.
185. Liu X., Li X., Yan Z. Facile route to prepare bimodal mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 121-122. P. 50-56.
186. Levin O.V., Sidel'kovskaya V.G., Aliev R.R., Leshcheva E.A. Effect of acid peptization on characteristics of aluminum oxide as support // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1997. Vol. 33, № 2. P. 97-100.
187. Petrovic R., Milonjic S., Jokanovic V., Kostic-Gvozdencovic L., Petrovic-Prelevic I., Janackovic D. Influence of synthesis parameters on the structure of boehmite sol particles // *Powder Technology*. 2003. Vol. 133, № 1-3. P. 185-189.
188. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // *Журнал прикладной химии*. 2011. Т. 84, № 1. С. 10-17.
189. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М., Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
190. Sun Z.-X., Zheng T.-T., Bo Q.-B., Du M., Forsling W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 319, № 1. P. 247-251.
191. Seo J.G., Youn M.H., Park S., Song I.K. Effect of calcination temperature of mesoporous alumina xerogel (AX) supports on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/AX catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33, № 24. P. 7427-7434.

192. Aguado J., Escola J.M., Castro M.C. Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol.128, № 1-3. P. 48-55.
193. Nampi P.P., Ghosh S., Warriar K.G. Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence on high temperature densification of alumina // *Ceramics International*. 2011. Vol. 37, № 8. P. 3329-3334.
194. Bleta R., Alphonse P., Pin L., Gressier M., Menu M.-J. An efficient route to aqueous phase synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with high porosity: from stable boehmite colloids to large pore mesoporous alumina // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 367, № 1. P. 120-128.
195. Chen T.-D., Wang L., Chen H.-R., Shi J.-L. Synthesis and microstructure of boron-doped alumina membranes prepared by the sol-gel method // *Materials Letters*. 2001. Vol. 50, № 5-6. P. 353-357.
196. Oxidation catalyst; for oxidizing compression ignition exhaust stream: пат. 7462338 US. № 11/024068; заявл. 28.12.2004; опубл. 29.06.2006. 6 с.
197. Improved alumina-ceria catalyst washcoat: пат. 0475490 EP. № 19910202130; заявл. 21.08.1991; опубл. 12.01.1994. 7 с.
198. Catalytic cracking of ethers to 1-olefins: пат. 7700817 US. № 12/011878; заявл. 30.01.2008; опубл. 20.04.2010. 5 с.
199. Sohn J.R., Park W.C. The roles of active sites of nickel sulfate supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  for ethylene dimerization // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 239, № 1-2. P. 269-278.
200. Nickel-based reforming catalyst: пат. 2011087467 WO. № 2009US05822; заявл. 13.01.2010; опубл. 21.07.2011. 72 с.
201. Ataloglou T., Fountzoula C., Bourikas K., Vakros J., Lycourghiotis A., Kordulis C. Cobalt oxide/ $\gamma$ -alumina catalysts prepared by equilibrium deposition filtration: the influence of the initial cobalt concentration on the structure of the oxide phase and the activity for complete benzene oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol, 288. № 1-2. P. 1-9.



202. Silica-alumina mixed oxide compositions: пат. 8617306 US. № 13/135061; заявл. 24.06.2011; опубли. 05.01.2012. 10 с.
203. Li C., Chen Y.-W., Yen T.-M. The effects of preparation method on the characteristics of alumina-zirconia powders // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1995. Vol. 4, № 3. P. 205-215.
204. Kok E., Cant N., Trimm D., Scott J. The effect of support and synthesis method on the methanation activity of alumina-supported cobalt–ruthenium–lanthana catalysts // *Catalysis Today*. 2011. Vol. 178, № 1. P. 79-84.
205. Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G.E. Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1995. Vol. 104, № 2. P. 171-177.
206. Лебедев Н.Н., М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. Под ред. Н. Н. Лебедева. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1984. 376 с.
207. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. С. 608.
208. Корнейчук Г.П., в кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа, под ред. В. А. Ройтера К. 1973. С. 203.
209. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1995. 351 с.
210. Storm R., Price K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces // *Journal of Global Optimization*. 1997. № 11. P. 341-359.
211. Posada J.A. Design and analysis of technological schemes for glycerol conversion to added value products: thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering. Manizales, Colombia, 2011.
212. Пояснительная записка ТС-79/14Д-01-ПЗ «Разработка технологии «ГЛИЦЕРОЛ-1».
213. Технологический регламент производства акриловой кислоты цеха № 101 № ТР 07-12 от 2013 г.

214. Tamele M.W. Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalyst // *Discussions of the Faraday Society*. 1950. Vol. 8. P. 270-279.
215. Танабе К. Твердые кислоты и основания. Пер. с англ. под ред. К.В. Топчиевой. М.: Мир, 1973. 184 с. (Tanabe K. Solid acids and bases: their catalytic properties. Kodansha, Tokyo. Academic Press, New York-London, 1970.).
216. Roy B.C., Rahman M.S., Rahman M.A. Measurement of surface acidity of amorphous silica-alumina catalyst by amine titration method // *Journal of Applied Sciences*. 2005. Vol. 5, № 7. P. 1275-1278.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

Сравнительная оценка эффективности катализаторов в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин

### III Результаты каталитических испытаний цеолитов

Время, ч	Катализатор															
	HY				HX				HZSM-5				Hβ			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	95.9	30.1	13.4	15.5	98.3	33.5	6.6	20.2	97.1	58.4	8.6	12.3	97.6	42.0	4.0	21.8
2	86.9	32.9	14.8	15.4	97.9	39.0	9.9	21.3	93.0	59.8	9.5	13.7	92.3	47.6	4.4	21.4
3	75.7	34.0	15.0	14.7	96.1	38.6	11.0	20.5	87.9	54.2	9.9	13.5	86.3	45.3	5.5	22.1
4	72.9	35.0	14.5	14.4	94.7	38.5	12.1	20.3	80.0	57.6	9.5	14.2	78.1	42.2	6.5	23.3
5	68.9	35.5	14.9	13.9	93.7	40.2	13.2	19.0	77.4	56.2	9.4	15.2	75.1	41.1	6.8	25.2
6	64.3	36.9	16.8	13.1	90.5	39.5	13.1	19.3	73.0	60.6	9.7	17.4	70.2	38.2	7.1	24.8
7	59.6	39.2	15.2	14.3	89.2	37.8	12.8	17.9	71.1	55.8	9.7	17.4	66.0	39.2	7.0	24.8
8	56.8	37.1	15.7	14.9	79.7	40.7	14.7	19.1	63.9	52.8	10.0	17.2	62.7	38.6	7.9	26.1
9	55.2	36.3	15.2	14.0	75.2	40.2	15.2	18.9	60.2	47.3	9.5	17.0	60.3	38.0	7.7	25.2
10	51.3	35.6	15.1	13.2	70.3	41.2	15.0	18.9	57.3	40.1	9.6	17.1	56.7	37.3	8.0	24.3

Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

## П2 Результаты каталитических испытаний «суперкислот»

Время, ч	Катализатор															
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>				SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	98.0	10.4	1.2	6.1	92.4	39.6	3.1	7.3	71.7	13.8	13.9	12.6	76.4	31.8	13.9	7.4
2	96.8	12.3	1.4	6.5	77.9	43.7	4.4	6.8	60.2	13.5	20.2	9.9	62.2	28.9	14.9	7.4
3	96.3	12.5	1.7	6.6	62.4	44.4	6.2	6.3	59.5	13.6	27.6	14.9	52.4	35.0	15.9	7.6
4	96.5	13.5	1.9	6.7	53.0	47.7	8.5	5.9	52.8	13.9	21.2	10.1	46.1	35.9	17.0	7.4
5	95.6	12.7	2.2	6.3	52.0	45.3	8.5	4.3	55.4	14.0	17.3	9.7	50.6	33.3	19.4	7.6

Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Γ<sub>кат</sub>·мин).

### ПЗ Результаты каталитических испытаний промышленных носителей

Время, ч	Катализатор											
	А-64				А-56				И-62			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	100.0	48.2	2.4	12.5	100.0	34.3	2.7	9.8	100.0	35.2	3.1	8.8
2	100.0	55.2	5.2	13.8	100.0	37.6	6.8	10.2	100.0	36.0	6.8	9.2
3	100.0	58.4	9.8	15.0	100.0	39.5	10.8	11.3	99.5	37.1	8.5	9.1
4	100.0	61.5	12.6	14.6	100.0	42.2	12.3	11.1	99.3	37.5	9.8	9.5
5	100.0	60.2	12.4	14.8	100.0	42.6	12.6	11.5	99.1	39.2	9.9	9.0
6	100.0	58.7	12.3	14.9	100.0	41.2	12.4	10.9	98.5	39.5	9.5	9.4
7	100.0	59.3	12.9	15.3	100.0	41.5	12.8	11.2	98.0	40.9	10.0	9.5
8	100.0	60.1	12.8	14.8	100.0	42.6	12.3	11.1	97.7	40.7	9.9	9.2
9	100.0	61.3	12.7	15.0	100.0	42.7	12.2	11.0	97.0	41.1	9.8	9.4
10	100.0	62.2	12.9	15.1	100.0	42.1	12.5	10.9	96.5	40.7	9.9	9.6

Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(г<sub>кат</sub>·мин).

**П4** Результаты каталитических испытаний промышленных катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Время, ч	Катализатор															
	АП-10				АП-56				АП-64				КР-104			
	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %
1	99.6	44.8	7.1	14.0	91.2	34.2	7.0	12.1	99.9	46.7	3.8	15.4	99.1	56.2	4.2	13.7
2	99.5	57.1	8.3	14.3	91.3	40.4	8.3	11.0	99.9	57.6	6.5	14.7	99.6	56.2	7.2	13.3
3	97.6	60.6	9.9	13.5	92.5	41.1	9.9	12.8	99.9	58.3	8.5	13.6	98.4	55.4	8.9	12.7
4	95.7	63.4	11.1	13.4	92.8	43.0	9.9	10.8	100.0	61.6	9.1	13.2	97.7	53.3	10.0	12.4
5	96.4	61.2	12.0	12.5	91.7	45.1	10.3	12.3	100.0	62.8	9.9	13.0	96.8	53.2	9.9	11.8
6	96.4	63.2	12.8	12.6	92.6	39.6	11.6	10.6	100.0	65.2	10.8	13.3	96.4	57.1	10.8	11.4
7	96.0	63.9	13.3	13.0	89.7	42.6	11.3	10.6	100.0	63.0	11.6	12.7	95.4	56.2	11.2	12.0
8	96.1	63.9	12.9	12.1	89.4	43.0	11.2	10.4	100.0	66.3	11.4	13.0	94.2	54.7	11.5	11.1
9	95.1	62.5	13.0	12.2	89.5	44.2	11.3	10.5	100.0	65.0	11.5	12.9	93.0	53.0	11.3	11.0
10	94.6	60.8	13.1	12.6	89.0	47.7	11.3	10.5	100.0	65.6	11.4	12.8	91.1	53.9	11.3	11.5

Температура процесса – 375 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0242 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

**П5** Результаты каталитических испытаний катализатора А-64 при различных температурах

Время, ч	Температура, °С											
	280				300				330			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	82.1	34.5	2.1	1.8	98.2	40.2	2.8	5.2	99.7	30.0	3.6	7.4
2	80.4	36.9	5.4	1.9	96.9	45.3	7.8	5.1	99.7	40.6	8.7	6.4
3	75.0	41.2	7.5	2.0	95.6	49.0	11.2	4.9	99.8	59.8	12.9	8.8
4	70.2	42.7	8.9	1.9	94.0	54.6	11.3	5.1	99.9	44.9	10.4	6.2
5	65.1	40.8	9.9	1.9	93.5	56.8	12.6	5.1	99.8	49.3	11.4	6.2
6	57.3	39.6	9.8	1.9	92.7	55.0	12.4	5.0	99.9	69.1	15.2	8.7
7	54.1	38.5	10.0	2.0	91.2	54.3	12.5	4.8	99.9	59.6	14.4	7.5
8	50.4	39.3	10.3	1.8	90.4	55.2	12.7	4.7	99.9	64.9	15.0	7.9

Окончание приложения П5

Время, ч	Температура, °С							
	350				375			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	100.0	29.8	3.2	8.9	100.0	48.2	2.4	12.5
2	100.0	45.3	8.3	10.6	100.0	55.2	5.2	13.8
3	100.0	48.9	11.4	10.9	100.0	58.4	9.8	15.0
4	100.0	55.3	12.9	11.2	100.0	61.5	12.6	14.6
5	100.0	61.2	12.3	11.8	100.0	60.2	12.4	14.8
6	100.0	65.3	12.5	11.5	100.0	58.7	12.3	14.9
7	100.0	63.8	12.9	11.6	100.0	59.3	12.9	15.3
8	100.0	64.5	12.8	11.5	100.0	60.1	12.8	14.8

Концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин.



П6 Результаты каталитических испытаний катализатора АП-64 при различных температурах

Время, ч	Температура, °С											
	280				300				330			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	79.9	26.7	9.2	5.6	83.1	32.9	7.4	8.2	93.9	53.0	13.3	10.2
2	54.7	42.1	12.9	5.5	91.5	41.6	9.6	8.1	97.2	50.9	14.5	10.1
3	50.8	39.0	11.6	5.0	92.1	44.8	12.5	8.3	96.2	52.7	15.7	10.0
4	46.2	42.7	12.0	5.2	88.9	47.4	12.8	8.6	94.3	58.2	17.9	10.5
5	47.8	37.0	11.8	5.1	87.4	50.1	12.0	8.2	93.2	56.9	13.3	9.9
6	40.9	47.2	12.3	5.2	87.9	51.0	13.5	8.3	90.9	58.9	12.3	9.8
7	44.9	34.6	13.6	5.0	87.0	53.7	11.4	8.3	91.9	58.0	13.6	9.9
8	41.6	35.2	12.0	4.9	84.7	50.8	12.0	8.2	93.9	62.9	13.2	10.0

Окончание приложения П6

Время, ч	Температура, °С							
	350				375			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	97.6	50.6	8.0	12.4	99.9	46.7	3.8	15.4
2	96.8	58.0	8.5	12.3	99.9	57.6	6.5	14.7
3	94.5	63.9	10.2	12.2	99.9	58.3	8.5	13.6
4	93.1	65.2	10.1	12.0	100.0	61.6	9.1	13.2
5	93.2	62.8	10.0	11.9	100.0	62.8	9.9	13.0
6	93.9	59.4	12.2	12.2	100.0	65.2	10.8	13.3
7	93.9	59.4	12.5	12.1	100.0	63.0	11.6	12.7
8	93.0	61.4	13.0	12.0	100.0	66.3	11.4	13.0

Концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

Оптимизация состава и разработка методики получения катализатора на основе оксида алюминия

П7 Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленного при разных рН

Время, ч	рН															
	8				9				10				11			
	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %
1	72.9	25.7	6.6	7.9	91.2	32.2	4.9	8.8	93.3	37.3	4.6	8.7	94.7	28.2	4.2	8.8
2	56.6	35.3	10.1	8.0	85.7	50.6	10.8	10.3	90.4	54.2	8.5	8.3	90.7	45.7	8.7	8.6
3	48.9	38.0	11.1	8.1	80.3	49.1	9.8	7.5	89.9	53.6	9.5	7.6	88.4	48.3	10.1	8.0
4	41.2	39.1	12.0	7.8	78.5	48.1	10.0	7.0	88.6	56.1	10.1	7.5	86.3	48.8	10.8	7.7
5	35.2	43.4	13.0	8.7	74.0	52.7	10.8	7.2	87.6	54.6	12.1	7.2	85.7	50.6	11.1	7.7
6	35.3	41.6	13.0	8.0	72.5	52.6	11.2	7.0	85.9	59.4	13.4	7.7	85.9	47.7	11.1	6.9
7	35.8	45.2	14.5	8.8	71.6	56.2	11.7	7.3	84.7	60.4	13.5	7.7	86.3	54.0	12.9	7.3
8	29.3	43.1	14.2	8.5	69.0	51.1	10.8	6.5	83.7	58.5	13.4	7.3	86.3	50.7	12.2	6.7
9	30.6	40.0	12.8	7.9	68.5	51.1	11.0	6.3	79.8	57.3	13.1	7.2	79.8	46.9	11.3	6.8
10	31.1	37.3	12.4	7.2	67.4	52.0	11.3	6.4	79.3	56.6	13.2	7.0	78.2	51.5	12.7	7.1

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

**П8** Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленного с добавлением порообразователей

Время, ч	Порообразователь															
	Глицерин				ПЭГ-300				ПЭГ-400				МПЭГ-1000			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	91.8	29.4	4.9	9.3	87.1	34.6	6.0	7.6	79.0	25.9	5.0	6.8	80.7	28.5	4.7	9.1
2	85.3	40.7	9.1	8.5	77.9	43.5	8.1	6.7	72.3	40.0	6.6	6.7	76.1	42.9	7.9	8.8
3	83.8	44.5	10.0	8.0	71.3	46.5	9.1	6.6	61.6	48.3	8.8	7.3	70.0	42.9	8.6	7.6
4	80.0	45.3	10.4	7.7	64.4	48.7	10.4	6.6	55.4	48.7	9.4	7.0	65.7	45.4	9.9	7.5
5	75.1	47.3	11.9	7.8	58.9	48.0	11.2	6.1	53.2	47.3	9.2	6.5	64.0	49.2	9.4	7.8

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

П9 Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, формованного разными пептизаторами

Время, ч	Кислота-пептизатор											
	Адипиновая				Щавелевая				Лимонная			
	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Ф <sub>АК</sub> , %	Ф <sub>АЦ</sub> , %	Ф <sub>АА</sub> , %
1	99.2	33.4	4.8	9.4	93.3	37.3	4.6	8.7	86.4	24.3	3.9	7.7
2	98.5	47.8	9.2	8.2	90.4	54.2	8.5	8.3	81.9	47.4	8.9	8.9
3	95.9	52.8	11.2	8.0	89.9	53.6	9.5	7.6	82.3	48.0	9.8	8.2
4	93.0	49.5	10.8	7.1	88.6	56.1	10.1	7.5	81.6	46.8	10.2	7.5
5	90.0	50.1	10.7	6.8	87.6	54.6	10.1	7.2	77.9	52.5	11.8	8.2
6	87.3	50.0	11.3	6.5	85.9	59.4	11.1	7.7	78.4	52.7	11.6	8.1
7	85.7	52.0	11.7	6.7	84.7	60.4	11.5	7.7	78.4	49.7	11.5	7.4
8	83.6	50.2	11.5	6.4	83.7	58.5	11.4	7.3	76.9	53.2	12.7	7.8
9	84.5	51.6	12.2	6.2	79.8	57.3	11.1	7.2	74.8	51.9	12.6	7.5
10	83.7	53.9	12.4	6.2	79.3	56.6	11.2	7.0	68.2	54.0	12.6	7.9

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

**П10** Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленного при различных температурах

Время, ч	Температура, °С											
	400				500				600			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	97.4	33.1	5.1	9.5	93.7	36.7	5.8	11.3	93.3	37.3	4.6	8.7
2	91.4	43.7	9.4	7.9	87.7	44.9	8.4	8.7	90.4	54.2	8.5	8.3
3	86.7	48.0	11.1	7.7	84.3	48.9	9.6	8.5	89.9	53.6	9.5	7.6
4	84.1	48.1	10.9	7.3	82.5	49.1	11.1	8.1	88.6	56.1	10.1	7.5
5	80.8	51.0	11.5	7.3	81.1	51.9	11.6	8.3	87.6	54.6	10.1	7.2
6	75.1	51.8	12.6	7.1	80.2	50.3	14.0	9.3	85.9	59.4	11.1	7.7
7	73.6	50.5	12.5	6.7	76.3	52.7	12.8	8.0	84.7	60.4	11.5	7.7
8	69.9	53.3	13.1	7.1	75.5	50.6	12.4	7.6	83.7	58.5	11.4	7.3
9	67.2	49.3	12.8	6.4	75.4	49.5	12.8	7.3	79.8	57.3	11.1	7.2
10	62.2	52.6	13.1	6.6	74.4	49.0	12.3	7.2	79.3	56.6	11.2	7.0

Окончание приложения П10

Время, ч	Температура, °С							
	700				800			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	92.5	26.2	4.6	7.7	88.4	37.3	6.2	8.3
2	88.2	45.2	9.0	8.3	80.2	49.4	9.5	8.0
3	80.4	46.5	10.3	7.7	76.5	50.8	11.2	7.4
4	79.0	47.5	10.6	7.3	71.9	48.5	11.4	7.2
5	72.0	51.4	10.6	8.2	68.2	51.1	12.1	7.3
6	68.3	47.8	11.0	7.1	62.4	53.4	13.3	7.6
7	63.2	51.6	10.8	7.7	62.4	48.0	11.4	6.7
8	64.2	52.2	12.2	7.4	63.0	51.3	12.2	6.9
9	62.1	50.7	12.1	7.2	64.8	54.6	13.1	7.0
10	57.7	52.8	11.7	7.4	62.8	52.3	13.1	6.8

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

**П11** Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с модифицирующими добавками ZrO<sub>2</sub> и CoO

Время, ч	Модифицирующая добавка							
	ZrO <sub>2</sub>				CoO			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	94.4	20.0	4.0	10.4	96.3	25.4	6.3	3.0
2	92.1	34.4	9.6	10.6	88.5	38.8	12.3	3.8
3	91.6	38.2	11.9	10.7	85.3	40.7	13.6	4.0
4	86.9	36.6	11.5	10.4	83.0	40.5	14.3	3.8
5	85.9	40.1	13.2	10.8	77.5	38.0	13.5	3.7
6	84.9	41.0	14.1	10.5	75.0	38.4	15.6	3.7
7	82.9	43.8	13.4	11.1	71.1	40.5	15.3	3.9
8	76.3	39.8	12.9	10.2	70.2	38.2	14.6	3.6
9	75.6	39.7	13.3	10.1	69.1	42.7	15.8	3.6
10	74.5	40.8	13.0	10.2	68.9	39.8	16.5	3.6

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).



П12 Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>

Время, ч	Модифицирующая добавка															
	1 % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5 % La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1 % CeO <sub>2</sub>				5 % CeO <sub>2</sub>			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	89.3	26.4	3.5	7.5	90.2	24.5	3.6	1.7	89.5	34.0	4.4	7.6	83.5	29.0	3.8	7.3
2	85.1	40.7	6.1	7.9	84.0	36.6	6.3	2.1	87.4	46.1	7.4	6.7	78.6	45.0	7.9	7.4
3	83.2	42.3	6.9	7.4	85.7	40.2	7.6	2.1	88.4	51.3	8.4	6.3	76.6	45.3	8.6	7.1
4	85.0	43.3	7.3	6.9	84.4	40.9	7.8	2.1	92.6	53.4	9.0	6.1	76.5	45.1	9.0	6.7
5	85.4	42.4	7.6	6.6	80.6	41.3	8.0	2.1	86.2	48.7	8.6	5.8	74.5	45.2	9.4	6.5
6	84.9	44.2	7.9	6.8	81.4	43.3	8.6	2.0	83.4	51.0	8.9	5.9	71.0	43.9	9.8	6.0
7	82.9	48.0	8.1	7.7	80.5	43.3	8.9	2.1	77.9	48.8	8.6	6.0	72.5	45.6	10.2	6.0
8	83.2	43.0	7.5	6.5	80.4	42.5	8.9	2.1	74.1	51.7	9.7	6.0	76.1	46.5	10.3	5.8
9	84.5	44.4	8.0	6.9	79.5	39.0	8.7	1.9	72.8	51.0	9.4	5.8	74.4	43.8	10.2	5.7
10	81.3	46.1	8.0	6.9	81.1	41.8	9.0	2.0	75.9	52.5	9.2	5.6	71.5	41.8	10.6	5.5

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

**П13** Результаты каталитических испытаний  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Время, ч	Модифицирующая добавка											
	0.5% В <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1% В <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				5% В <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	100.0	38.5	3.4	8.2	90.6	26.9	2.1	5.9	93.4	50.3	2.8	10.0
2	100.0	54.1	6.7	7.4	84.4	36.2	4.6	5.7	88.2	50.7	7.5	7.8
3	100.0	66.0	8.0	7.4	85.8	43.9	5.8	6.3	83.9	52.7	9.6	7.5
4	99.9	65.9	8.4	6.9	83.0	47.3	7.8	6.5	84.2	51.8	7.6	6.8
5	99.9	67.1	8.7	6.7	83.0	49.2	8.0	6.3	86.0	51.6	8.7	6.3
6	100.0	67.2	8.9	6.6	82.8	47.1	7.0	5.7	81.4	49.0	9.7	5.9
7	99.9	67.4	9.1	6.4	86.9	52.0	7.8	6.2	86.6	53.0	9.6	6.1
8	99.9	67.9	9.0	6.3	81.8	47.1	5.8	5.6	81.8	49.9	8.8	5.9
9	100.0	67.4	9.3	6.3	82.2	53.1	10.1	6.0	74.8	54.8	8.8	6.2
10	100.0	67.7	9.3	6.3	81.1	50.2	8.2	5.5	72.5	50.80	8.5	6.0

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0225 л/(Г<sub>кат</sub>·мин).

Исследование основных закономерностей процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин

**П14** Влияние температуры на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина

Время, ч	Температура, °С															
	300				310				320				330			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	10.2	30.2	3.0	2.9	12.2	38.1	5.1	3.4	12.1	43.4	5.4	4.0	13.3	42.3	5.6	4.6
2	10.0	37.6	4.2	3.2	10.1	45.2	6.8	3.7	10.2	51.2	7.0	4.1	12.8	54.6	6.7	4.7
3	9.5	42.8	6.2	3.0	8.9	49.6	8.4	3.2	9.9	58.9	9.7	4.4	12.5	65.2	8.2	4.2
4	8.7	44.9	7.0	3.1	8.8	51.0	8.0	3.6	10.0	61.3	10.0	4.2	11.6	68.3	9.6	4.5
5	6.8	45.3	7.1	3.0	8.0	50.5	7.9	3.3	9.4	60.9	10.1	4.3	11.2	67.6	9.9	4.4
6	6.5	46.2	6.9	2.9	7.7	50.0	7.6	3.5	9.5	60.1	9.9	4.1	11.0	67.1	10.2	4.5
7	6.3	44.9	7.0	3.0	8.0	50.4	8.2	3.4	9.4	60.4	9.8	4.0	10.7	66.9	9.8	4.5
8	6.4	45.1	6.9	3.1	7.9	50.2	8.0	3.5	9.6	60.2	9.8	4.2	11.0	67.2	9.8	4.7

Окончание приложения П14

Время, ч	Температура, °С															
	340				350				360				375			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	14.3	43.2	5.3	5.8	17.6	39.6	4.2	6.3	20.4	38.4	3.9	6.5	26.1	39.0	2.3	7.3
2	14.2	54.1	6.4	6.2	17.4	45.2	6.8	6.0	20.3	46.3	6.9	6.6	25.6	45.1	5.9	7.4
3	13.0	60.9	7.2	6.1	12.2	54.3	9.1	6.2	20.6	52.9	7.0	6.8	25.5	49.6	6.0	7.0
4	13.1	62.3	8.6	5.8	17.0	56.1	8.5	6.5	20.1	54.0	7.4	6.5	25.4	49.8	6.8	6.7
5	13.2	60.9	8.9	6.0	16.6	57.1	7.9	6.3	19.6	54.1	7.2	6.2	25.0	49.5	6.4	6.9
6	12.8	61.5	8.5	5.9	16.2	57.0	8.1	6.2	19.7	53.5	7.0	6.5	25.2	49.3	6.5	7.2
7	13.0	61.4	8.6	5.7	16.7	56.8	8.0	6.4	19.9	53.0	6.8	6.6	25.3	49.5	6.3	7.3
8	13.1	61.0	8.8	5.9	16.3	57.1	8.0	6.4	19.8	53.2	7.1	6.4	25.2	49.6	6.4	7.0

Расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин, концентрация водного раствора глицерина – 20 %, масса катализатора – 0.25 г

**П15** Влияние концентрации глицерина в исходной смеси на основные показатели процесса парофазной дегидратации глицерина

Время, ч	Концентрация глицерина, % масс.															
	10				14				18				20			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	15.8	45.2	3.5	4.9	13.5	47.6	4.2	5.0	13.5	47.8	4.8	4.8	13.3	42.3	5.6	4.6
2	15.1	54.6	5.4	5.0	13.1	59.5	5.8	4.9	12.6	60.2	7.2	4.7	12.8	54.6	6.7	4.7
3	15.0	61.8	7.6	5.1	12.6	65.8	6.7	4.7	11.8	66.8	9.5	4.6	12.5	65.2	8.2	4.2
4	14.7	67.2	7.2	4.8	12.7	67.2	8.0	4.8	11.4	66.2	9.2	4.9	11.6	68.3	9.6	4.5
5	14.7	65.3	7.1	4.8	12.5	66.8	8.4	5.3	11.5	66.5	9.4	5.1	11.2	67.6	9.9	4.4
6	14.8	65.8	7.2	4.7	12.7	66.5	8.2	5.4	11.6	66.7	8.9	4.8	11.0	67.1	10.2	4.5
7	15.0	66.0	6.9	4.9	12.6	66.7	8.1	5.1	11.4	66.4	9.1	4.7	10.7	66.9	9.8	4.5
8	14.9	65.9	7.0	4.8	12.7	66.4	8.1	5.2	11.3	66.5	9.0	4.9	11.0	67.2	9.8	4.7

Окончание приложения П15

Время, ч	Концентрация глицерина, % масс.															
	24				30				40				50			
	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	13.0	45.6	5.2	5.2	13.1	51.2	6.8	5.7	12.8	73.1	14.2	6.0	12.5	79.2	13.5	6.0
2	11.6	59.1	8.6	5.1	10.9	59.8	10.2	5.2	9.6	72.1	14.1	5.9	8.1	77.3	13.4	5.9
3	9.5	67.2	9.8	5.6	9.5	67.9	11.8	5.5	6.5	71.9	13.8	6.0	5.6	75.8	13.8	5.7
4	9.8	69.0	10.5	5.0	8.6	70.2	13.6	5.4	6.3	72.2	13.9	5.8	5.2	75.1	13.5	5.6
5	9.6	68.5	10.7	5.2	8.3	70.0	13.5	5.3	6.0	72.5	14.0	6.1	4.9	74.6	13.7	5.8
6	9.4	68.0	10.4	5.1	8.5	69.7	13.1	5.1	6.2	72.4	13.6	5.6	4.8	74.8	14.1	5.6
7	9.5	68.2	10.6	5.0	8.5	69.5	13.4	5.5	6.3	72.7	13.9	5.7	5.1	74.9	13.9	5.8
8	9.4	68.1	10.6	5.0	8.4	69.8	13.2	5.4	6.2	72.6	14.0	5.8	5.0	75.0	14.0	6.0

Температура процесса – 330 °С, расход исходной реакционной массы – 1.0 см<sup>3</sup>/мин, масса катализатора – 0.25 г

**П16** Экспериментальные и расчетные данные по влиянию температуры реакции и концентрации водного раствора глицерина на основные показатели процесса дегидратации

Т, °С	Концентрация глицерина, % масс.	X <sub>Г</sub> , %	Скорость образования акролеина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетола, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетальдегида, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость расходования глицерина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )	
			Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная
320	20	9.6	0.5262	0.5526	0.0857	0.0809	0.0367	0.0365	0.8740	0.7762
	22	8.7	0.5331	0.5844	0.0893	0.0900	0.0403	0.0392	0.8754	0.8208
	24	8.2	0.5553	0.6155	0.0959	0.0994	0.0407	0.0418	0.9044	0.8645
	28	7.5	0.6056	0.6764	0.1121	0.1191	0.0458	0.0471	0.9751	0.9500
	30	7.0	0.6123	0.7064	0.1166	0.1294	0.0500	0.0497	0.9797	0.9922
325	20	10.0	0.5745	0.5964	0.0856	0.0871	0.0401	0.0424	0.9104	0.8594
	22	9.2	0.5879	0.6308	0.0917	0.0970	0.0463	0.0455	0.9258	0.9090
	24	8.5	0.5981	0.6645	0.0984	0.1071	0.0459	0.0486	0.9375	0.9576
	28	7.7	0.6457	0.7305	0.1201	0.1284	0.0501	0.0547	1.0011	1.0527
	30	7.2	0.6510	0.7630	0.1250	0.1396	0.0504	0.0578	1.0077	1.0995
330	10	14.9	0.4363	0.4341	0.0477	0.0442	0.0324	0.0300	0.6621	0.6415
	12	13.7	0.4882	0.4803	0.0587	0.0536	0.0360	0.0341	0.7341	0.7097
	14	12.7	0.5297	0.5235	0.0662	0.0633	0.0399	0.0380	0.7978	0.7737
	16	11.8	0.5678	0.5647	0.0800	0.0731	0.0434	0.0418	0.8512	0.8345
	18	11.3	0.6128	0.6042	0.0829	0.0832	0.0442	0.0455	0.9215	0.8929
	20	11.0	0.6730	0.6424	0.0951	0.0935	0.0461	0.0491	1.0015	0.9493
	22	10.2	0.6938	0.6796	0.1006	0.1043	0.0482	0.0527	1.0264	1.0044

Продолжение приложения П16

Т, °С	Концентрация глицерина, % масс.	X <sub>Г</sub> , %	Скорость образования акролеина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетола, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетальдегида, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость расходования глицерина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )	
			Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная
330	24	9.4	0.7060	0.7161	0.1120	0.1152	0.0508	0.0563	1.0368	1.0583
	26	8.8	0.7244	0.7521	0.1301	0.1266	0.0603	0.0599	1.0575	1.1114
	28	8.5	0.7637	0.7875	0.1448	0.1382	0.0597	0.0635	1.1051	1.1639
	30	8.4	0.8206	0.8227	0.1575	0.1503	0.0658	0.0670	1.1756	1.2159
	20*	9.8	0.5978	0.6424	0.0857	0.0936	0.0437	0.0491	0.8922	0.9493
	24*	8.5	0.6413	0.7161	0.1013	0.1152	0.0478	0.0563	0.9375	1.0583
	30*	7.1	0.6906	0.8227	0.1312	0.1503	0.0527	0.0670	0.9937	1.2159
335	20	12.2	0.6986	0.6907	0.1022	0.1003	0.0600	0.0567	1.1107	1.0463
	22	11.6	0.7377	0.7309	0.1144	0.1118	0.0654	0.0609	1.1673	1.1073
	24	11.2	0.7820	0.7703	0.1260	0.1237	0.0716	0.0651	1.2353	1.1670
	28	10.1	0.8273	0.8475	0.1563	0.1485	0.0749	0.0733	1.3132	1.2839
	30	9.8	0.8613	0.8855	0.1687	0.1615	0.0809	0.0775	1.3716	1.3415
340	20	13.1	0.7275	0.7412	0.1061	0.1073	0.0680	0.0653	1.1927	1.1506
	22	12.6	0.7759	0.7846	0.1204	0.1196	0.0748	0.0701	1.2679	1.2180
	24	12.1	0.8128	0.8272	0.1308	0.1324	0.0774	0.0749	1.3346	1.2840
	28	10.9	0.8687	0.9104	0.1545	0.1591	0.0822	0.0845	1.4172	1.4133
	30	10.5	0.9023	0.9514	0.1661	0.1731	0.0882	0.0893	1.4695	1.4770



Окончание приложения П16

Т, °С	Концентрация глицерина, % масс.	X <sub>Г</sub> , %	Скорость образования акролеина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетола, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость образования ацетальдегида, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )		Скорость расхода глицерина, г·10 <sup>3</sup> , моль/(мин·Г <sub>кат</sub> )	
			Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная	Экспериментальная	Расчетная
345	20	15.0	0.8071	0.7939	0.1174	0.1144	0.0778	0.0749	1.3657	1.2623
	22	14.5	0.8727	0.8407	0.1352	0.1277	0.0881	0.0805	1.4691	1.3367
	24	14.2	0.9366	0.8865	0.1645	0.1414	0.0924	0.0860	1.5662	1.4096
	28	13.1	1.0151	0.9763	0.1822	0.1700	0.1022	0.0971	1.7032	1.5523
	30	12.7	1.0611	1.0204	0.1991	0.1851	0.1102	0.1026	1.7774	1.6225
350	20	16.3	0.8474	0.8486	0.1217	0.1217	0.0905	0.0856	1.4840	1.3816
	22	15.8	0.9094	0.8990	0.1415	0.1360	0.0970	0.0920	1.5899	1.4637
	24	15.4	0.9750	0.9484	0.1614	0.1506	0.1070	0.0984	1.6986	1.5440
	28	14.2	1.0634	1.0449	0.1920	0.1813	0.1182	0.1111	1.8462	1.7012
	30	13.8	1.1183	1.0925	0.2047	0.1974	0.1217	0.1175	1.9314	1.7786
	20*	16.2	0.8569	0.8486	0.1180	0.1217	0.0914	0.0856	1.4749	1.3816
	24*	15.1	0.9643	0.9484	0.1516	0.1506	0.1066	0.0984	1.6655	1.5440
	30*	13.5	1.1015	1.0925	0.1965	0.1974	0.1190	0.1175	1.8894	1.7786

## П17 Длительный каталитический эксперимент по парофазной дегидратации

глицерина в акролеин

Время, ч	X <sub>Г</sub> , %	Φ <sub>АК</sub> , %	Φ <sub>АЦ</sub> , %	Φ <sub>АА</sub> , %
1	100.0	45.2	5.2	4.9
2	100.0	54.0	7.1	4.8
3	100.0	58.1	9.2	4.6
4	100.0	64.2	9.1	4.7
5	99.8	66.3	9.0	5.1
6	99.5	68.6	9.5	4.8
7	99.1	68.2	9.0	4.7
8	98.6	67.9	8.8	4.6
9	98.5	68.1	9.1	4.6
10	98.2	67.8	9.6	4.7
12	97.4	67.1	8.7	4.8
14	96.8	67.8	9.0	4.7
16	95.4	67.0	9.1	5.0
18	94.9	67.6	9.3	4.9
20	94.3	68.2	9.2	4.7
22	94.2	68.0	9.4	4.8
24	94.3	68.1	9.0	4.7
26	94.5	67.9	8.9	4.7
28	94.1	67.8	8.9	4.6
30	94.2	67.8	9.0	4.7

Температура процесса – 330 °С, концентрация водного раствора глицерина – 30 %, расход исходной реакционной массы – 0.2 см<sup>3</sup>/мин, нагрузка на катализатор – 0.0338 л/(Г<sub>кат</sub>·мин)

**П18 Составы и свойства потоков, полученные в ходе расчетов с использованием ChemCad 6.3 при моделировании процесса дегидратации 30%-ного водного раствора глицерина в акролеин при 330 °С и 1 атм**

CHEMCAD 6.3.1

Page 1

Simulation: Untitled 2

Date: 10/06/2015 Time: 09:02:29

STREAM PROPERTIES

Stream No.	1	2	3	4
Name				
- - Overall - -				
Molar flow kmol/h	42.1140	42.1140	42.1140	47.1371
Mass flow kg/h	1000.0000	1000.0000	1000.0000	999.9974
Temp C	25.0000	100.0000	330.0000	335.3185
Pres atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	0.0000	0.0000	1.000	1.000
Enth MJ/h	-13276.	-12998.	-10671.	-10671.
Tc C	426.5800	426.5800	426.5800	354.3449
Pc atm	294.1226	294.1226	294.1226	178.0366
Std. sp gr. wtr = 1	1.067	1.067	1.067	0.987
Std. sp gr. air = 1	0.820	0.820	0.820	0.732
Degree API	1.0986	1.0986	1.0986	11.8700
Average mol wt	23.7451	23.7451	23.7451	21.2147
Actual dens kg/m3	1062.9593	1021.2292	0.4811	0.4258
Actual vol m3/h	0.9408	0.9792	2078.7517	2348.3612
Std liq m3/h	0.9371	0.9371	0.9371	1.0132
Std vap 0 C m3/h	943.9287	943.9287	943.9287	1056.5140
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h			42.1140	47.1371
Mass flow kg/h			1000.0000	999.9974
Average mol wt			23.7451	21.2147
Actual dens kg/m3			0.4811	0.4258
Actual vol m3/h			2078.7517	2348.3612

Std liq m3/h		0.9371	1.0132
Std vap 0 C m3/h		943.9287	1056.5140
Cp J/kmol-K		47613.7494	42825.2011
Z factor		0.9975	0.9980
Visc Pa-sec		2.037e-005	2.120e-005
Th cond W/m-K		0.0433	0.0452
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	42.1140		42.1140
Mass flow kg/h	1000.0000		1000.0000
Average mol wt	23.7451		23.7451
Actual dens kg/m3	1062.9593		1021.2292
Actual vol m3/h	0.9408		0.9792
Std liq m3/h	0.9371		0.9371
Std vap 0 C m3/h	943.9287		943.9287
Cp J/kmol-K	86709.5560		90076.6863
Z factor	0.0012		0.0010
Visc Pa-sec	0.001575		0.0003804
Th cond W/m-K	0.5057		0.5533
Surf. tens. N/m	0.0697		0.0582

Simulation: Untitled 2

Date: 10/06/2015 Time: 09:02:29

## STREAM PROPERTIES

Stream No.	5	6	7	8
Name				
- - Overall - -				
Molar flow kmol/h	47.1371	2.5834	44.5537	0.1834
Mass flow kg/h	999.9974	134.5683	865.4297	8.3403
Temp C	192.2185	49.8036	118.8519	23.4830
Pres atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vapor mole fraction	1.000	0.0000	0.0000	0.0000
Enth MJ/h	-10949.	-330.96	-12673.	-33.285
Tc C	354.3449	234.8756	373.4658	198.8480
Pc atm	178.0366	57.1571	215.6474	54.6887
Std. sp gr. wtr = 1	0.987	0.847	1.013	0.797
Std. sp gr. air = 1	0.732	1.798	0.671	1.570
Degree API	11.8700	35.5357	8.1902	46.0402
Average mol wt	21.2147	52.0887	19.4244	45.4770
Actual dens kg/m3	0.5583	807.3640	949.8325	784.7438
Actual vol m3/h	1791.0023	0.1667	0.9111	0.0106
Std liq m3/h	1.0132	0.1589	0.8544	0.0105
Std vap 0 C m3/h	1056.5140	57.9044	998.6105	4.1106
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	47.1371			
Mass flow kg/h	999.9974			
Average mol wt	21.2147			
Actual dens kg/m3	0.5583			
Actual vol m3/h	1791.0023			
Std liq m3/h	1.0132			
Std vap 0 C m3/h	1056.5140			
Cp J/kmol-K	39722.9290			
Z factor	0.9951			

Visc Pa-sec	1.558e-005		
Th cond W/m-K	0.0311		
- - Liquid only - -			
Molar flow kmol/h	2.5834	44.5537	0.1834
Mass flow kg/h	134.5683	865.4296	8.3403
Average mol wt	52.0887	19.4244	45.4770
Actual dens kg/m3	807.3640	949.8324	784.7438
Actual vol m3/h	0.1667	0.9111	0.0106
Std liq m3/h	0.1589	0.8544	0.0105
Std vap 0 C m3/h	57.9044	998.6105	4.1106
Cp J/kmol-K	120575.1121	81048.6158	113073.8151
Z factor	0.0032	0.0008	0.0032
Visc Pa-sec	0.0002787	0.0002342	0.0002276
Th cond W/m-K	0.1629	0.6093	0.1797
Surf. tens. N/m	0.0202	0.0533	0.0213

Simulation: Untitled 2

Date: 10/06/2015 Time: 09:02:29

## STREAM PROPERTIES

Simulation: Untitled 2

Date: 10/06/2015 Time: 09:06:13

## FLOW SUMMARIES:

Stream No.	1	2	3	4
Stream Name				
Temp C	25.0000*	100.0000	330.0000	335.3185
Pres atm	1.0000*	1.0000	1.0000	1.0000
Enth MJ/h	-13276.	-12998.	-10671.	-10671.
Vapor mole frac.	0.00000	0.00000	1.0000	1.0000
Total kmol/h	42.1140	42.1140	42.1140	47.1371
Total kg/h	1000.0000	1000.0000	1000.0000	999.9974
Total std L m3/h	0.9371	0.9371	0.9371	1.0132
Total std V m3/h	943.93	943.93	943.93	1056.51
Flowrates in kg/h				
Glycerol	300.0000	300.0000	300.0000	0.0000
Water	700.0000	700.0000	700.0000	792.9554
Acetaldehyde	0.0000	0.0000	0.0000	7.1751
Formaldehyde	0.0000	0.0000	0.0000	4.8905
Acrolein	0.0000	0.0000	0.0000	123.4571
Acetol	0.0000	0.0000	0.0000	21.7183
smola	0.0000	0.0000	0.0000	49.8009

Stream No.	5	6	7	8
Stream Name				

Temp C	192.2185	49.8036	118.8519	23.4830
Pres atm	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Enth MJ/h	-10949.	-330.96	-12673.	-33.285
Vapor mole frac.	1.0000	0.00000	0.00000	0.00000
Total kmol/h	47.1371	2.5834	44.5537	0.1834
Total kg/h	999.9974	134.5683	865.4296	8.3403
Total std L m3/h	1.0132	0.1589	0.8544	0.0105
Total std V m3/h	1056.51	57.90	998.61	4.11
Flowrates in kg/h				
Glycerol	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Water	792.9554	3.9362	789.0199	0.0023
Acetaldehyde	7.1751	7.1751	0.0000	7.1034
Formaldehyde	4.8905	0.0000	4.8905	0.0000
Acrolein	123.4571	123.4569	0.0000	1.2346
Acetol	21.7183	0.0000	21.7184	0.0000
smola	49.8009	0.0000	49.8009	0.0000



Simulation: Untitled 2

Date: 10/06/2015 Time: 09:06:13

## FLOW SUMMARIES:

Stream No.	9
Stream Name	
Temp C	52.0039
Pres atm	1.0000
Enth MJ/h	-297.61
Vapor mole frac.	0.00000
Total kmol/h	2.4000
Total kg/h	126.2278
Total std L m3/h	0.1484
Total std V m3/h	53.79
Flowrates in kg/h	
Glycerol	0.0000
Water	3.9339
Acetaldehyde	0.0717
Formaldehyde	0.0000
Acrolein	122.2222
Acetol	0.0000
smola	0.0000