

УДК 547.426.1:547.284.3:553.

**А. С. Давтян, Д. Г. Чіхичін, О. О. Левченко, Г. Л. Камалов**

Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України,

Люстдорфська дорога, 86, Одеса, 65080, Україна; E-mail: araksya2103@gmail.com

## ВЗАЄМОДІЯ ГЛІЦЕРИНУ З АЦЕТОНОМ У ПРИСУТНОСТІ КИСЛОТНО-МОДИФІКОВАНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ

Досліджено реакцію гліцерину з ацетоном у присутності кислотного-модифікованих зразків кліноптилоліту Сокирицького родовища Закарпатської області. Виявлено, що технологія модифікації кислотою суттєво не впливає на кислотність каталізатора (рН суспензії). Встановлені основні фактори, що впливають на конверсію гліцерину і визначають каталітичну активність кислотного-модифікованого кліноптилоліту.

**Ключові слова:** гліцерин, ацетон, кліноптилоліт, кислотна модифікація.

В теперішній час питання пов'язані з виробництвом біодизелю (BD) привертають до себе значну увагу [1–4]. При отриманні BD утворюється приблизно 10% (за об'ємом) гліцерин-вмісний побічний продукт, а світовий об'єм цього відходу становить більше одного млн т. на рік. Природно, що із зростанням виробництва BD зростає і кількість гліцерин-вмісних відходів, у зв'язку з чим, економічна рентабельність BD-палива безпосередньо залежить від раціонального використання гліцерину (GL). Отже, незважаючи на широке застосування в промисловості, ефективне використання зростаючих обсягів GL є дуже актуальним, оскільки «технічний» GL із прийнятно високим вмістом основної речовини може стати доступною та перспективною сировиною для одержання цінних хімічних сполук, зокрема циклічних кеталей GL. Циклічні кеталі GL використовують як добавки до моторного палива [5, 6], а також як напівпродукти в синтезі різноманітних похідних GL, які широко застосовують у харчовій, фармацевтичній, парфумерно-косметичній промисловостях.

Дана робота присвячена дослідженню реакції GL з ацетоном (Ac) у присутності кислотного-модифікованого кліноптилоліту (CLI) як каталізатора утворення циклічних кеталей.

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості вихідного матеріалу використовували природний CLI, Сокирицького родовища Закарпатської області, хімічного складу (мас.%):  $\text{SiO}_2$  – 71,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,9;  $\text{TiO}_2$  – 0,5;  $\text{CaO}$  – 3,44;  $\text{MgO}$  – 0,68;  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  – 3,03 і основного фазового складу: кліноптилоліт, морденіт,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ -кварц.

Кислотну модифікацію CLI [7] здійснювали двома способами. **1.** Природний CLI просіювали через лабораторні сита, отримавши частинки з середнім діаметром ( $d_{cp}$ ) 0,05 мм (фракція 0–0,1 мм), 0,75 мм (фракція 0,5–1,0 мм) та 1,5 мм (фракція 1,0–2,0 мм). 50 г Кожної фракції поміщали в круглодонну колбу із зворотним холодильником, додавали 100 мл 3М нітратної кислоти і тримали в киплячій водянній бані протягом 1, 3, 6 та 9 год. Видаляли нітратну кислоту декантацією,

промивали СЛІ дистильованою водою. Далі додавали 100 мл дистильованої води і тримали в киплячій водянній бані 1 год, потім воду декантували. Процедуру повторювали до негативної реакції на нітрат-іони (реакція з дифеніламіном, відсутність синього забарвлення) і постійного значення рН водної витяжки (5,0) і потім сушили при 110 °С до постійної маси. **2.** Приготовлений першим способом кислотномодифікований СЛІ (1,5 мм) подрібнювали в агатовій ступці і просіювали через лабораторні сита, отримавши частинки  $d_{cp}$  0,05 і 0,75 мм.

Кислотність поверхні модифікованого СЛІ визначали методом рН-метрії на універсальному іономері ЕВ-74 із скляним електродом марки ЕСЛ 63–07 та хлорсрібним електродом марки ЕВЛ-1МЗ. Наважку зразків брали 0,3 г, об'єм дистильованої води – 30 мл.

Реакцію GL з Ас проводили в термостатованому скляному реакторі, оснащеному зворотним холодильником і магнітною мішалкою. Після стабілізації системи до температури 45 °С додавали каталізатор (0,6 мас.% від маси реакційної суміші) та засікали час реакції. Протягом 2 год, спочатку через 15 хв, потім через кожні 30 хв брали проби на аналіз.

Конверсію GL встановлювали за спадом його концентрації в реакційній суміші методом, запропонованим Флетчером, що базується на окисненні GL періодатом натрію до формальдегіду, котрий зв'язується в барвник в ході конденсації Ганча з іонами амонію і 2,4-пентадіоном. В процесі такої конденсації, 3,5-діацетил-1,4-дигідролутидин, що утворюється, визначали фотометрично. Визначення проводили за методикою [8] з деякими змінами. Струшували 2 мл проби з 0,6 мл суміші ізопропанол:вода = 9:1 (за об'ємом) у пробірці з шліфованою пробкою. Потім додавали 1 мл свіжоприготовленого розчину періодату натрію і після інтенсивного струшування додавали 0,5 мл розчину ацетилацетону і розвивали забарвлення при 50 °С протягом 30 хв. Оптичну густину отриманого розчину вимірювали на спектрофотометрі (СФ-46) при 410 нм (довжина кювети 0,2 см і 1 см) відносно суміші ізопропанол:вода = 9:1. Віднімали оптичну густину контрольного розчину (2 мл суміші ізопропанол: вода та всі реагенти).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

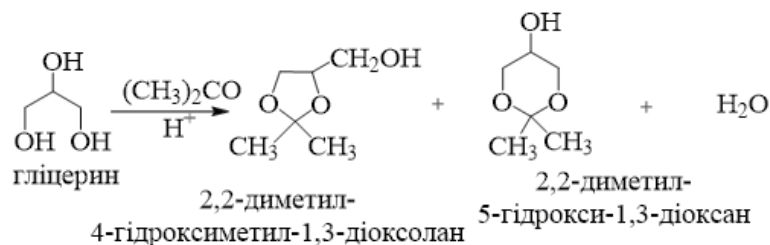
**Характеристика кислотності поверхні модифікованого кліноптилоліту.** Як видно з табл. 1, для зразків  $d_{cp} = 0,05$  мм і 1,5 мм (перший спосіб приготування), із збільшенням часу модифікації кислотою ( $\tau_{п}$ ) значення рН суспензій зростають, тобто кислотність падає. Аналогічна тенденція спостерігається коли  $d_{cp} = 0,75$  мм, але при модифікації 3 год значення рН менше. Щодо каталізаторів, приготовлених другим способом, така тенденція не спостерігається. Це можливо пов'язано з нерівномірною модифікацією, як поверхні, так і внутрішніх каналів каталізатора, і порушенням його пористої структури при механічному впливі на поверхню (подрібненні в агатовій ступці). У зв'язку з цим відбувається змішування неоднорідно модифікованих частинок, що впливає на невпорядковану зміну рН суспензії. Порівнюючи величини рН більших за діаметром зразків (1,5 мм), модифікованих кислотою протягом 3 год, при чи без перемішування, слід зазначити, що значення рН незначно відрізняються один від одного (табл. 1). Тобто можна припустити, що технологія модифікації кислотою суттєво не впливає на кислотність каталізатора.

Таблиця 1  
 рН суспензії кислотно-модифікованих зразків кліноптилоліту  
 Table 1  
 рН suspension of clinoptilolite acid-modified samples

$d_{cp}$ , мм	Час модифікації, год	рН суспензії	Спосіб приготування
1,5	1	2,70	1
	3	3,20	
	6	4,10	
	9	4,15	
0,75	1	3,95	1
	3	2,95	
	6	4,15	
0,05	3	3,80	1
	9	4,20	
0,75	1	3,55	2
	3	3,10	
	6	4,10	
	9	3,30	
0,05	1	4,00	2
	3	2,96	
	6	3,50	
	9	2,65	

**Дослідження каталітичної активності кислотно-модифікованого кліноптилоліту в реакції гліцерину з ацетоном.** При взаємодії GL з Ас утворюються циклічні кеталі з п'яти-та шестичленним кільцем (схема). Виявлено (ГРХ), що співвідношення 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан – 2,2-диметил-5-гідрокси-1,3-діоксан становить приблизно 9 до 1.

Вплив  $\tau_H$  вихідних зразків CLI по-різному позначається на активності приготовлених каталізаторів різного діаметру. Каталізатор з  $d_{cp}$  0,75 мм і 1,5 мм отримали першим способом ( $d^1$ ), а з  $d_{cp}$  0,05 мм – першим і другим ( $d^2$ ). Для CLI з більшим  $d_{cp}$  (1,5 мм) спостерігається мінімум активності із зростанням  $\tau_H$ , тобто залежність величини конверсії GL ( $Z_{GL}$ ) від  $\tau_H$  екстремальна. Конверсія складає 70% ( $\tau_H = 3$  год), 35% ( $\tau_H = 6$  год) і 60% ( $\tau_H = 9$  год). У CLI меншого  $d_{cp}$  (0,05 мм і 0,75 мм) зміна



Схема

Scheme

цього фактору мало позначається на їх активності,  $Z_{GL}$  складає 51% ( $\tau_H = 3$  год) і 57% ( $\tau_H = 9$  год) для 0,05 мм – перший спосіб приготування, та 43% ( $\tau_H = 1$  год) і 48% ( $\tau_H = 3$  год) – другий спосіб приготування. Для 0,75 мм,  $Z_{GL}$  досягає 65% ( $\tau_H = 1$  год), 60% ( $\tau_H = 3$  год) і 73% ( $\tau_H = 6$  год). Порівнюючи каталізатори з однаковим  $\tau_H$  (3 год), але різного  $d_{cp}$  і способу приготування (рис. 1), можна зазначити, що активність каталізатора з більшим  $d_{cp}$  ( $Z_{GL} = 70\%$ ) вище, ніж у зразків з меншим. У той же час, два каталізатора однакового  $d_{cp}$  (0,05 мм), але різного способу приготування практично не відрізняються своїми каталітичними властивостями ( $Z_{GL} \sim 50\%$ ). Однак при  $\tau_H = 1$  год, активність зразка меншого діаметру (0,75 мм) вище, ніж у більшого і  $Z_{GL} = 65\%$ . А каталізатори, що значно відрізняються  $d_{cp}$  (0,05 мм і 1,5 мм) і способом приготування – схожі за своїми каталітичними властивостями ( $Z_{GL} \geq 40\%$ ).

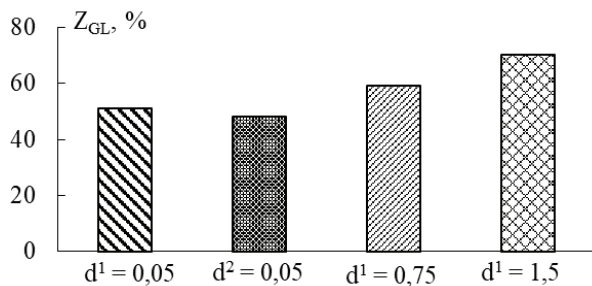


Рис. 1. Вплив діаметру зерен і способу приготування каталізатора на конверсію гліцерину (час модифікації 3 год) (45 °C;  $\tau = 2$  год; GL: Ac = 1:25;  $m_{кат.} = 0,6$  мас.%).

Fig. 1. Effect of grain diameter and catalyst preparation method on glycerol conversion (modification time 3 h) (45 °C;  $\tau = 2$  h; GL: Ac = 1:25;  $m_{cat.} = 0.6$  wt.%).

СЛІ належить до сорбентів з неоднорідно-пористою структурою, каталітична активність яких залежить від кислотності, структури пор, та доступності для дифузії вихідних реагентів. Більш детально про структурно-адсорбційні характерис-

тики модифікованого CLI описано в нашій попередній роботі [9]. Той факт що фракції з більшим середнім діаметром зерен (частинок), тобто з меншою питомою поверхнею, при близькій кислотності проявляють більшу активність може свідчити про неоднорідність фазового складу різних фракцій природного CLI.

**Математичне планування експерименту.** Методом планування двох серій експериментів, за повним трьохфакторним аналізом, отримані адекватні моделі, згідно яким рН суспензії та  $d_{cp}$  є факторами, що мало впливають на функцію відгуку –  $Z_{GL}$  (табл. 2). Цікаво, що в першій серії експериментів, фактори варіювання – час модифікації та об'єм реакційної суміші, мають різний за величиною і характером вплив на  $Z_{GL}$ . Тоді як, у другій серії, фактори – кількість каталізатора і об'єм реакційної суміші мають практично однаковий внесок на  $Z_{GL}$ . Як видно з табл. 2, коефіцієнти кореляції двох серій експериментів помітно відрізняються, що вказує на більшу і меншу тісноту зв'язку. Відповідно до регресійного аналізу (серія № 1), модель адекватна лише для зразків приготовлених першим способом.

Таблиця 2

Області зміни незалежних факторів. Рівняння регресій

Table 2

Areas of independent factors change. Regression equation

Серія № 1			
Фактор	Позначення рівнів		
	-	0	+
1. діаметр ( $d_{cp}$ ), мм	0,05	0,75	1,5
2. час модифікації ( $\tau$ ), год	3	6	9
3. об'єм реакц.суміші (V), мл	50	100	150
$Z_{GL}, \% = 52 - 3,1\tau + 11,4V$ $R^2 = 0,97; P = 0,02; F = 0,001$			
Серія № 2			
Фактор	Позначення рівнів		
	-	0	+
1. кількість кат-ра (K), мас.%	1	3	5
2. рН суспензії (рН)	2,7	3,2	4,1
об'єм реакц.суміші (V), мл	50	100	150
$Z_{GL}, \% = 17 + 9,8K + 9,7V$ $R^2 = 0,87; P = 0,03; F = 0,03$			

Кожен експеримент проводили паралельно з метою подальшого визначення відтворюваності дослідів за критерієм Кохрена. Однак у трьох експериментах (серія № 2) спостерігається велика різниця у значеннях  $Z_{GL}$ , що позначається на невеликій відмінності між розрахунковою ( $G_p$ ) та табличною ( $G$ ) величинами кри-

терію Кохрена. Але при цьому, досліди є відтворювані, оскільки.  $G_p < G$ , а оцінка дисперсії – однорідна.

Важливо зазначити, що вивчена гетерогенно-каталітична реакція протікає у кінетичній області. Між  $Z_{GL}$  і початковою швидкістю убутку GL спостерігається лінійна (симбатна) залежність, характерна для більшості «родин» вивчених зразків кислотного-модифікованого CLI. Це може бути обумовлено повільним отруєнням каталізатора.

Таким чином, кислотного-модифікований CLI Сокирницького родовища можна використовувати в якості перспективного каталізатора для перетворення GL у 2,2-диметил-4-гідроксиметил-1,3-діоксолан. Найбільшу ефективність проявляє фракція з середнім діаметром зерен (частинок) 1,5 мм, модифікований нітратною кислотою протягом 3 год.

*Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розробка каталітичних процесів перетворень гліцерину (відходу виробництва біодизеля) та його похідних у перспективні продукти тонкого органічного синтезу», номер держреєстрації: 0114U00219*

*Щира вдячність доктору хімічних наук, професору Ракитській Т.Л. за надання природного кліноптилоліту та корисні обговорення щодо кислотної модифікації.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Leung D.Y.C., Xuan Wu, Leung M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification // Appl. Energy.– 2010. – Vol. 87. – P. 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
2. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., etc. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.094>
3. Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W., etc. Biodiesel production by a mixture of Candida rugosa and Rhizopus oryzae lipases using a supercritical carbon dioxide process // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 2105–2108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.034>
4. Olutoye M.A., Hameed B.H. Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable  $Mg_{1-x}Zn_xO_2$  catalyst // Bioresour. Technol.– 2011. – Vol. 102. – P. 3819–3826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.100>
5. Silva P.H.R., Gonzalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // Bioresour. Technol.– 2010. – Vol. 101, N15. – P. 6225–6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>
6. Torres M.D., Jimenez G., Mayoral J.A., etc. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends // Fuel.– 2012. – Vol. 94. – P. 614–616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>
7. Ракитская Т.Л., Куосе Т.А., Волкова В.Я., Волощук А.Г. Влияние деалюминирования природного цеолита на активность Pd(II)-Cu(II) катализатора окисления монооксида углерода // Вісник ОНУ. Хімія – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 184–191.
8. Mörsel J.-Th., Heyer R. A colometric method for the determetion of glycerides // Die Nahrung.– 1990. – Vol. 34, N3. – P. 287–288.
9. Давтян А.С., Левченко О.О., Чіхичін Д.Г., Яремов П.С., Камалов Г.Л. Ацеталізація гліцерину в присутності кислотного-модифікованих кліноптилоліту, бентоніту та трепелу з вітчизняних родовищ. Розділ в монографії. Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва. ВД «Академперіодика». 2021. – Київ. – С. 296–310.

Стаття надійшла до редакції 03.09.2023

**A. S. Davtian, D. G. Chikhichin, O. O. Levchenko, G. L. Kamalov**

O. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, 86 Liustdorfska Rd, Odesa, 65080, Ukraine; E-mail: araksya2103@gmail.com

## INTERACTION OF GLYCEROL WITH ACETONE IN THE PRESENCE OF ACID-MODIFIED CLINOPTILOLITE

Despite its wide application in industry, the effective use of glycerol growing volumes is very relevant, since «technical» glycerol with an acceptably high content of main substance can become an available and promising raw material for obtaining valuable chemical compounds, in particular cyclic glycerol ketals. Glycerol reaction with acetone in the presence of acid-modified clinoptilolite (CLI) as a catalyst for formation of cyclic ketals was studied. It was found that technology of acid modification doesn't significantly affect the acidity of catalyst. For samples prepared by first method, with increasing time of acid modification, pH suspensions increase, namely the acidity decreases. As for catalysts prepared by second method, no such tendency is observed. The influence of modification time CLI samples has different effects on activity of prepared catalysts with different diameters. For CLI with a larger diameter ( $d_{av} = 1.5$  mm) a minimum of activity is observed with increasing modification time ( $\tau_H$ ), namely the dependence of glycerol conversion ( $Z_{GL}$ ) on  $\tau_H$  is extreme. For CLI of smaller  $d_{av}$  (0.05 mm and 0.75 mm) change of this factor has little effect on their activity. Comparing catalysts with same  $\tau_H$ , but different  $d_{av}$  and method of preparation, it can be noted that the activity of catalyst with a higher  $d_{av}$  is higher than in samples with less. At the same time, two catalysts of same  $d_{av}$  (0.05 mm), but different methods of preparation practically don't differ in their catalytic properties. CLI belongs to sorbents with a heterogeneous porous structure, catalytic activity of which depends on acidity, pore structure, and availability for diffusion of reagents. By method of planning two series experiments, according to a complete three-factor analysis, adequate models were obtained, according to which the pH of suspension and  $d_{av}$  are factors that have little influence on response function –  $Z_{GL}$ . A linear (sympathetic) dependence is observed between glycerol conversion and initial rate of its loss, which is characteristic for most «families» of studied acid-modified CLI samples.

**Keywords:** glycerol, acetone, clinoptilolite, acid modification.

## REFERENCES

1. Leung D.Y.C., Xuan Wu, Leung M.K.H. *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Appl. Energy., 2010, vol. 87, pp. 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
2. Hasheminejad M., Tabatabaei M., Mansourpanah Y., etc. *Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production*. Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.094>
3. Lee J.H., Kim S.B., Kang S.W., etc. *Biodiesel production by a mixture of Candida rugosa and Rhizopus oryzae lipases using a supercritical carbon dioxide process* // Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 2105–2108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.034>
4. Olutoye M.A., Hameed B.H. *Synthesis of fatty acid methyl ester from used vegetable cooking oil by solid reusable  $Mg_{1-x}Zn_xO_2$  catalyst*. Bioresour. Technol., 2011, vol. 102, pp. 3819–3826. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.100>
5. Silva P.H.R., Gonzalves V.L.C., Mota C.J.A. *Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel*. Bioresour. Technol., 2010, vol. 101, no 15, pp. 6225–6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.101>
6. Torres M.D., Jimenezosos G., Mayoral J.A., etc. *Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends*. Fuel., 2012, vol. 94, pp. 614–616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>
7. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V. Ya., Voloshuk A. G. *Vliyanie dealyumirovaniya prirodnoho ceolita na aktivnost Pd(II)-Cu(II) katalizatora okisleniya monooksida ugleroda*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2005, vol. 10, no 2, pp. 184–191. (in Russian)
8. Mörsel J.-Th., Heyer R. *A colometric method for the determination of glycerides*. Die Nahrung., 1990, vol. 34, no 3, pp. 287–288.
9. Davtian A.S., Levchenko O.O., Chikhichin D.G., Yaremov P.S., Kamalov G.L. *Acetalizaciya glicerinu v prisutnosti kislotno-modifikovanih klinoptilolitu, bentonitu ta trepelu z vitchiznyanih rodovish. Rozdil v monografiyi. Novi funkcionalni rehovini i materiali himichnogo virobnictva. VD „Akademperiodika“*. 2021. Kiyiv. pp. 296–310. (in Ukrainian)