

STUDIUL HIDROGENOLIZEI UNOR POLIOLI ÎN CATALIZĂ ETEROGENĂ

Doctorand
Ing. Dan (Dușescu) Cristina Maria

Conducător doctorat
Prof. dr. ing. Ion Bolocan

Teza de doctorat intitulată „Studiul hidrogenolizei unor polioli în cataliză eterogenă” urmărește valorificarea alcoolilor polihidroxicili rezultați ca produse secundare din procesele de prelucrare a biomasei, printr-o metodă aplicabilă la scară industrială. Tema abordată reprezintă, de altfel, o direcție de cercetare de interes atât teoretic, cât și practic, pe plan internațional. Metoda de valorificare aleasă este hidrogenoliza selectivă a polioliilor, în prezența catalizatorilor, în vederea obținerii diolilor cu 3 – 6 atomi de carbon în moleculă.

Teza este structurată pe cinci capitole. Primul capitol are caracter introductiv, iar în capitolul doi se face o analiză critică a datelor din literatură privind stadiul actual al studiilor publicate referitoare la hidrogenoliza catalitică selectivă a glicerinei, xilitolului și sorbitolului.

Capitolul trei prezintă sinteza și caracterizarea unor noi catalizatori, precum și testarea acestora în reacția de hidrogenoliză a polioliilor. În cadrul studiilor experimentale au fost preparați șase catalizatori, mono și bimetalici, depuși pe suporturi oxidice. De asemenea, sunt prezentate rezultatele studiilor efectuate în această teză în vederea stabilirii influenței unor factori (temperatură, raport molar hidrogen/glicerină, aciditatea suportului catalitic, proporția de fază activă din compoziția catalizatorului) asupra conversiei polioliului, respectiv asupra selectivității în produsele dorite.

În capitolul patru sunt prezentate calculele efectuate pentru doi dintre catalizatorii sintetizați în această teză în vederea evaluării parametrilor cinetici ai reacției de hidrogenoliză a glicerinei.

Prin prelucrarea datelor obținute în urma experimentărilor efectuate în cadrul tezei s-au putut formula o serie de concluzii, prezentate în ultimul capitol al tezei. Dintre acestea, se menționează:

- pentru toți catalizatorii preparați și testați în reacția de hidrogenoliză selectivă a glicerinei, 1,2-propandiol și 1,3-propandiol reprezintă compușii majoritari rezultați din reacție;
- catalizatorii pe baza de Cu utilizați la hidrogenoliza glicerinei s-au dovedit a fi cei mai selectivi în 1,2-propandiol și 1,3-propandiol, aceștia defavorizând ruperea legăturii C–C;

- utilizarea unui al doilea metal – Zn, alături de Cu are efecte favorabile atât asupra conversiei glicerinei, cât și asupra selectivității în propandioli;
- prin utilizarea catalizatorilor bimetalici Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ în reacția de hidrogenoliză a glicerinei se obțin selectivități mari în propandioli (77% - 95%);
- s-au putut evalua parametrii cinetici ai reacției de hidrogenoliză a glicerinei pentru doi dintre catalizatorii sintetizați.

Cuvinte cheie: hidrogenoliza poliolilor, catalizatori mono și bimetalici suportați, propandioli, glicerină, xilitol, sorbitol.

Cuprins

1. Introducere	3
2. Date de literatură privind hidrogenoliza polioliilor	6
2.1. Catalizatori utilizați în procesele de hidrogenoliză selectivă a alcoolilor polihidroxilici	6
2.1.1. Metode de preparare a catalizatorului	7
2.1.2. Metale active	8
2.1.3. Suporturi	15
2.1.4. Promotori	18
2.2. Parametrii ce influențează procesul de hidrogenoliză	19
2.2.1. Temperatura	19
2.2.2. Presiunea	20
2.2.3. Concentrația materiei prime	21
2.2.4. Solventul	22
2.2.5. Prezența sulfului	22
2.2.6. Efectul temperaturii la care este redus catalizatorul	23
2.2.7. Timpul de reacție	23
2.2.8. Cantitatea de catalizator	24
2.2.9. Cantitatea de promotor	24
2.2.10. Viteza volumară	24
2.2.11. Alți factorii	25
3. Partea experimentală	26
3.1. Prepararea catalizatorilor	26
3.2. Metoda de preparare	28
3.3. Caracterizarea catalizatorilor	30
3.3.1. Determinarea suprafeței specifice	30
3.3.2. Determinarea distribuției mărimii porilor	32
3.3.3. Determinarea densității în vrac a catalizatorilor	35
3.3.4. Determinarea densității reale a catalizatorilor	35
3.3.5. Determinarea acidității de suprafață a catalizatorilor	36
3.3.6. Determinarea fazei active	42
3.3.7. Determinarea speciilor prezente	44
3.3.8. Microscopie electronică	47
3.4. Instalația de laborator pentru experimentarea hidrogenolizei unor polioli în cataliză eterogenă	53
3.4.1. Descrierea instalației de laborator	53
3.4.2. Modul de lucru	56
3.5. Performanțele procesului de hidrogenoliză selectivă a polioliilor pe catalizatorii mono- și bimetalici sintetizați	58
3.6. Influența unor parametri asupra performanțelor procesului hidrogenoliză selectivă a glicerinei	77
3.6.1. Influența temperaturii asupra performanțelor procesului de hidrogenoliză selectivă a glicerinei	77
3.6.2. Influența raportului molar hidrogen/glicerină asupra performanțelor procesului de hidrogenoliză selectivă a glicerinei	82
3.6.3. Influența acidității suportului catalizatorului	88
3.6.4. Influența conținutului de Zn din catalizator	89
3.7. Performanțele procesului de hidrogenoliză selectivă a	94

xilitolului pe catalizatorul bimetalic Cu-5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	
3.8. Performanțele procesului de hidrogenoliză selectivă a sorbitolului pe catalizatorul bimetalic Cu-5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	103
4. Calcule cinetice	112
4.1. Evaluarea efectelor limitative	114
4.2. Modelul matematic al reactorului experimental	116
4.3. Estimarea parametrilor modelului cinetic	117
5. Concluzii	120
Contribuții originale	124
Lucrări publicate cu rezultate prezentate în teză	124
Direcții viitoare de cercetare	125
Bibliografie	126

STUDY OF POLYOLS HYDROGENOLYSIS IN HETEROGENOUS CATALYSIS

PhD. Candidate
Ing. Dan (Duşescu) Cristina Maria

PhD. Coordinator
Prof. dr. ing. Ion Bolocan

This thesis entitled „The study of hydrogenolysis of some polyols in heterogeneous catalysis” aims the valorization of polyhydroxylic alcohols resulted as by-products from biomass processing, by an industrial scale applicable method. The approached subject is, moreover, a research direction interesting from both theoretical and practical point of view. The chosen valorization method is the selective hydrogenolysis of polyols, in the presence of catalysts, in order to obtain diols with 3 – 6 carbon atoms in molecule.

The thesis is structured into five chapters. The first chapter has an introductory character; in chapter two a critical analysis of literature data on current stage of the published studies concerning selective catalytic hydrogenolysis of glycerol, xylitol and sorbitol is done.

The third chapter describes the synthesis and characterization of the new catalysts, as well as their experimenting in polyols hydrogenolysis reaction. In the experimental studies were prepared six catalysts, mono and bimetallic, supported on oxydic media. Also are discussed the results of studies carried out in this thesis in order to establish the influence of some factors (temperature, molar ratio hydrogen/ glycerol, catalytic support acidity, the proportion of the active phase in the catalyst composition) on the polyol conversion, respectively the selectivity in desired products.

In chapter four the calculations for two of the catalysts synthesized in this thesis are presented, in order to assess the kinetic parameters of the glycerol hydrogenolysis reaction.

By processing the data obtained from the experiments carried out in this study have been formulated some conclusions, presented in the last chapter of the thesis. Among these can be mentioned:

- for all the catalysts prepared and tested in the reaction of selective hydrogenolysis of glycerol, the major compounds resulted from the reaction are 1,2-propanediol and 1,3-propanediol;
- the copper-based catalysts used for the hydrogenolysis of glycerol proved to be the most selective in 1,2-propanediol and 1,3-propanediol, they disfavoring the C-C bond breaking;

- the use of a second metal - Zn, along with Cu has a favorable effect on both the conversion of glycerol and on the selectivity in propanediols;
- by using bimetallic catalysts Cu-Zn/ γ -Al₂O₃ in glycerol hydrogenolysis reaction, high selectivity in propanediols are obtained (77% - 95%);
- been able to evaluate the kinetic parameters of the reaction of the hydrogenolysis of glycerol on two of synthesized catalysts.

Key words: hydrogenolysis of polyols, mono and bimetallic supported catalysts, propanediols, glycerol, xylitol, sorbitol.

Content

1. Introduction	3
2. Literature data concerning polyols hydrogenolysis	6
2.2. Catalysts used in selective hydrogenolysis of polyhydroxylic alcohols	6
2.1.1. <i>Catalyst preparation methods</i>	7
2.1.2. <i>Active metals</i>	8
2.1.3. <i>Supports</i>	15
2.1.4. <i>Promoters</i>	18
2.2. Parameters influencing the hydrogenolysis process	19
2.2.1. <i>Temperature</i>	19
2.2.2. <i>Pressure</i>	20
2.2.3. <i>Raw material concentration</i>	21
2.2.4. <i>Solvent</i>	22
2.2.5. <i>The presence of sulfur</i>	22
2.2.6. <i>The effect of catalyst activation temperature</i>	23
2.2.7. <i>Reaction time</i>	23
2.2.8. <i>Amount of catalyst</i>	24
2.2.9. <i>Amount of promoter</i>	24
2.2.10. <i>Space velocity</i>	24
2.2.11. <i>Others factors</i>	25
4. Experimental	26
3.1. Catalysts preparation	26
3.2. Preparation method	28
3.3. Catalysts characterization	30
3.5.1. <i>Specific area measuring</i>	30
3.5.2. <i>Determination of pore size distribution</i>	32
3.5.3. <i>Determination of catalysts bulk density</i>	35
3.5.4. <i>Determination of catalysts real density</i>	35
3.5.5. <i>Determination of surface acidity of catalysts</i>	36
3.5.6. <i>Determination of active phase</i>	42
3.5.7. <i>Determination of species presents on catalytic surface</i>	44
3.5.8. <i>Scanning electron microscopy</i>	47
3.6. Laboratory system for experiments of polyols hydrogenolysis in heterogeneous catalysis	53
3.4.1. <i>Description of laboratory system</i>	53
3.4.2. <i>Working method</i>	56
3.7. The performances of polyols selective hydrogenolysis process, carried out on bimetallic catalysts	58
3.6. The influence of parameters over performances glycerol selective hydrogenolysis	77
3.6.1. <i>The influence of temperature over glycerol selective hydrogenolysis process performances</i>	77
3.6.2. <i>The influence of H₂/glycerol molar ratio on the performances of glycerol selective hydrogenolysis process</i>	82
3.6.3. <i>The influence of the catalyst support acidity</i>	88
3.6.4. <i>Influence of Zn content in the catalyst</i>	89
3.7. The performances of xylitol selective hydrogenolysis process,	94

carried on in bimetallic catalysts Cu-5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	
3.8. The performances of sorbitol selective hydrogenolysis process, carried on in bimetallic catalysts Cu-5%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	103
6. Kinetic model	112
4.1. The assessment of the limiting effects	114
4.2. The mathematical model of the experimental reactor	116
4.3. The estimation of kinetic model parameters	117
7. Conclusions	120
Original contribution	124
Published papers with results presented in the thesis	124
Future research directions	125
Bibliography	126