

Ηλεκτροχημική μετατροπή της γλυκερίνης προς 1,3 προπανοδιόλη

Ε. Κυρλιτσιά, Α. Σχιζοδήμου, Γ. Κυριάκου*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*kyriakou@eng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η άμεση αναγωγή της γλυκερίνης μελετήθηκε σε διάφορα ηλεκτρόδια Sn, Au, Cu, Ru και Pt, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ηλεκτρολύτη 0,5 M H₂SO₄. Η μελέτη με κυκλική βολταμετρία έδειξε ότι η αναγωγή πραγματοποιείται με το ηλεκτροχημικά παραγόμενο στην κάθοδο υδρογόνο. Πειράματα ηλεκτρόλυσης με εφαρμογή σταθερού ρεύματος 5 mA/cm² έδειξαν ότι ο βαθμός μετατροπής σε όλα τα ηλεκτρόδια ήταν υψηλότερος του 77%. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα σε 1,3-προπανοδιόλη, 90%, επιτεύχθηκε σε κάθοδο Pt. Διάφορα παραπροϊόντα με μεγαλύτερη και μικρότερη ανθρακική αλυσίδα από αυτή της γλυκερίνης καταγράφηκαν αλλά δεν ταυτοποιήθηκαν ακόμα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γλυκερίνη είναι παραπροϊόν διαφόρων διεργασιών κατεργασίας της βιομάζας, όπως η σαπωνοποίηση και η μετεστεροποίηση λιπών και ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ. Η ποσότητα της γλυκερόλης που εισέρχεται στην αγορά ετησίως ξεπερνά τα δύο εκατομμύρια τόνους^[1]. Λόγω της μεγάλης παραγωγής της, η τιμή της καθαρής γλυκερόλης (>98,0% w/w) είναι της τάξης των 0,50-0,70 \$/kg, ενώ η τιμή της ακάθαρτης (65-80% w/w) είναι κατά πολύ μικρότερη^[2]. Για το λόγο αυτό η μετατροπή της προς υψηλότερης προστιθέμενης αξίας προϊόντα, όπως για παράδειγμα 1,2-προπανοδιόλη και η 1,3-προπανοδιόλη έχει μεγάλο οικονομικό ενδιαφέρον. Η πρώτη από τις ενώσεις αυτές χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία πλαστικών, τροφίμων, φαρμακευτικών και υφασμάτων, ενώ η δεύτερη για την παραγωγή θερμοπλαστικών, αδιπικών πολυεστέρων, καθώς και σε καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Η τιμή τους είναι της τάξης των 1000-1440 \$/kg^[3,4].

Μέχρι σήμερα έγιναν προσπάθειες αναγωγής της γλυκερίνης, προς προπανοδιόλες και άλλα υψηλότερης προστιθέμενης αξίας προϊόντα, κυρίως με καταλυτικές μεθόδους. Για το σκοπό αυτό, εισάγεται είτε υδρογόνο άμεσα σε καταλυτικό αντιδραστήρα^[5] και προκαλεί την αναγωγή είτε το υδρογόνο προέρχεται από την καταλυτική διάσπαση κάποιας οργανικής ένωσης, όπως η μεθανόλη στον ίδιο αντιδραστήρα με τη γλυκερίνη^[6]. Και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται θερμοκρασία μεταξύ 200 και 250°C. Στην περίπτωση που η αναγωγή γίνεται με υδρογόνο υπάρχουν και προβλήματα ασφάλειας που αυξάνουν το λειτουργικό κόστος των μονάδων.

Εκτός της καταλυτικής αναγωγής, έγιναν προσπάθειες για την αναγωγή της γλυκερίνης με βιολογικές μεθόδους. Η διαδικασία αυτή όμως είναι αργή και έχει μικρή εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά προϊόντα^[7,8].

Ηλεκτροχημικές μέθοδοι έχουν επίσης προταθεί, οι οποίες αποβλέπουν αρχικά στην οξείδωσή της προς υδροξυπροπανόνη. Η υδροξυπροπανόνη που παράγεται στον ανοδικό χώρο διαέχεται, στη συνέχεια, στον καθοδικό χώρο του κελιού όπου ανάγεται προς 1,2-προπανοδιόλη^[9].

Η άμεση ηλεκτροχημική αναγωγή των αλκοολών είναι γενικά μια εξαιρετικά δύσκολη αντίδραση και για το λόγο αυτό η βιβλιογραφία είναι φτωχή στο θέμα αυτό. Προσφατά δημοσιεύθηκε μια εργασία^[10] στην οποία η γλυκερίνη υφίσταται αρχικά μερική αφυδάτωση με χρήση της ισχυρά όξινης ρητίνης Amberlyst-15 στους 80°C και δίνει υδροξυπροπανόνη, η οποία στη συνέχεια ανάγεται ηλεκτροχημικά προς 1,2-προπανοδιόλη. Οι συγγραφείς αναφέρουν εκλεκτικότητα παραγωγής 1,2-προπανοδιόλης 86% με βαθμό μετατροπής της γλυκερίνης 74% σε κάθοδο άνθρακούχων υλικών και Pt. Το δυναμικό που εφαρμόστηκε μεταξύ ανόδου και καθόδου ήταν της τάξης των 20 V, μια τιμή που είναι εξαιρετικά ασύμφορη για βιομηχανική εφαρμογή.

Παρ' όλα αυτά η σημασία της εργασίας αυτής είναι σημαντική επειδή πρότεινε μια διαφορετική διαδικασία μετατροπής.

Στην εργασία αυτή έγιναν προκαταρκτικά πειράματα για την άμεση αναγωγή της γλυκερίνης, χωρίς να προηγηθεί το στάδιο της αφυδάτωσης, σε ηλεκτρόδια μετάλλων υψηλής, μέσης και μικρής υπέρτασης για την έκλυση του υδρογόνου. Τα πειράματα έγιναν σε όξινα διαλύματα με γαλβανοστατική πόλωση των ηλεκτροδίων.

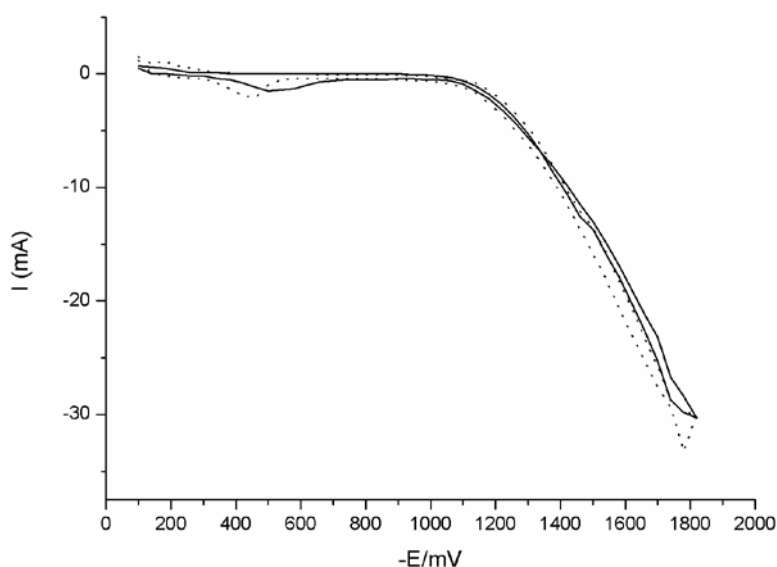
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η ηλεκτρόλυση έγινε σε ένα κελί δυο χώρων που είναι κατασκευασμένο από Teflon και χωρίζεται από μια μεμβράνη Nafion (H^+ form). Ο καθοδικός και ο ανοδικός χώρος είχαν τον ίδιο όγκο, 12mL έκαστος. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το κορεσμένο ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (SCE). Η μελέτη με κυκλική βολταμετρία έγινε με ποτενσιοστάτη Wenking POS 73 (Bank Electronic). Όλα τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν με τη μορφή ελασμάτων επιφάνειας 7 cm^2 , εκτός του Ru και Pt που περιείχαν τα μέταλλα αυτό αποτιθεμένα σε Vulcan Carbon. Η ανάλυση των προϊόντων έγινε με συνδυασμό μεθόδων αέριας και υγρής χρωματογραφίας. Η αέρια χρωματογραφία (Shimadzu GC-14A) ήταν εφοδιασμένη με μια τριχοειδή στήλη DB-Wax UI, $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ και ανιχνευτή FID και χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση πτητικών ενώσεων, όπως αλκοόλων, αλδεΐδων και υδρογονανθράκων. Με τη διαμόρφωση αυτή όμως ο προσδιορισμός της γλυκερίνης λόγω της μικρής πτητικότητάς της δεν ήταν αξιόπιστος. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε παράλληλα και HPLC (Dionex 4500i) με τις ακόλουθες συνθήκες: στήλη Agilent Hi-Plex H, $7.7 \times 300\text{ mm}$, εκλουστικό $8,5\text{ mM H}_2\text{SO}_4$, ταχύτητα ροής $0,4\text{ mL/min}$, στους 65°C και ανιχνευτή RI.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1. Μελέτη με κυκλική βολταμετρία

Στο Σχήμα 1 φαίνεται το κυκλικό βολταμογράφημα που λήφθηκε σε κάθοδο χαλκού



Σχήμα 1. Κυκλικό βολταμογράφημα σε κάθοδο Cu διαλύματος χωρίς γλυκερίνη (...) και με 1% γλυκερίνη (-) σε διάλυμα $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$

Το κυκλικό βολταμογράφημα του διαλύματος με γλυκερίνη διαφοροποιείται ελάχιστα σε σχέση με αυτό χωρίς την παρουσία της, κυρίως σε τιμές δυναμικού αρνητικότερες των $-1,4\text{ V}$, όπου φαίνεται ότι το ρεύμα είναι σχετικά μικρότερο όταν το διάλυμα περιέχει γλυκερίνη. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι η γλυκερίνη καταλαμβάνει θέσεις της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και παρεμποδίζει την έκλυση του υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού. Παρόμοια ήταν η

εικόνα και με τα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν. Δεδομένου ότι η αναγωγή γίνεται στην περιοχή της έκλυσης του υδρογόνου τέτοιες καμπύλες δεν είναι κατάλληλες για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την κινητική και το μηχανισμό της αντίδρασης και, πολύ περισσότερο, για τη φύση των προϊόντων που παράγονται. Για το λόγο αυτό η μελέτη μας στηρίχθηκε σε ηλεκτρολυτικά πειράματα.

2. Μελέτη με ηλεκτρολυτικά πειράματα

Για τα ηλεκτρολυτικά πειράματα προτιμήθηκε η γαλβανοστατική πόλωση των ηλεκτροδίων με εφαρμογή σταθερού ρεύματος 5 mA cm^{-2} , αντί της ηλεκτρόλυσης σταθερού δυναμικού, επειδή μικρότερη πυκνότητα ρεύματος των 5 mA cm^{-2} δεν θα είχε καμιά σημασία για πιθανή βιομηχανική εφαρμογή. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 1.

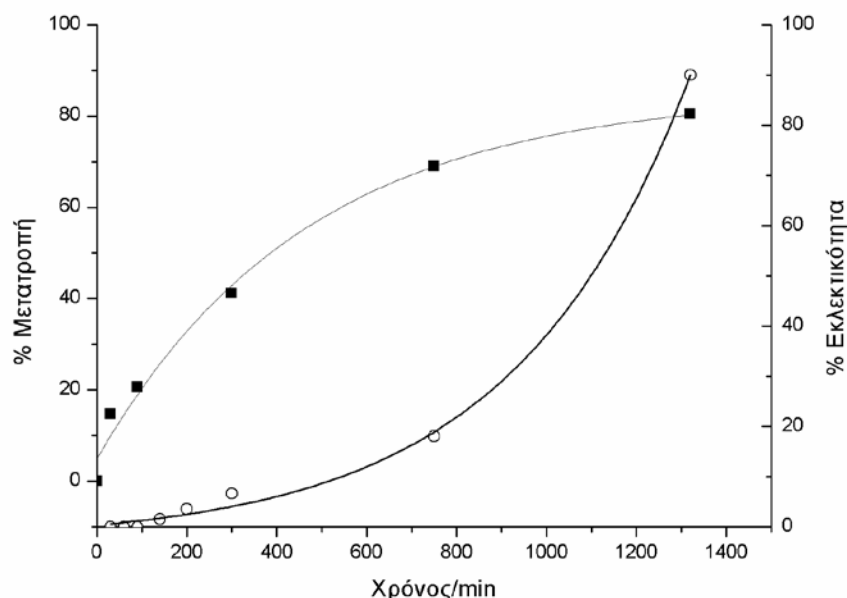
Πίνακας 1. Ηλεκτρολυτικά πειράματα στους 25°C με εφαρμογή σταθερής πυκνότητας ρεύματος 5 mA cm^{-2} σε καθόδους διαφόρων μετάλλων. Διάλυμα $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ με 1% γλυκερίνη.

Ηλεκτρόδιο	% μετατροπή γλυκερίνης	% Εκλεκτικότητα 1,3 προπανοδιόλης	%FE H_2
Sn	94,9	22	21
Au	77,8	46	24
Cu	77,4	57	21
Pt	80,6	90	19,6
Ru	81,4	50	14,3

%FE = % απόδοση ρεύματος

Σε όλα τα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν ο βαθμός μετατροπής της γλυκερίνης ήταν υψηλός, της τάξης του 78-95%. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα προς 1,3-προπανοδιόλη (90%) επιτεύχθηκε σε κάθοδο Pt, όπου η εκλεκτικότητα ήταν αξιοσημείωτα υψηλή (90%) με αντίστοιχα υψηλή %μετατροπή της γλυκερόλης (81%). Στα υπόλοιπα ηλεκτρόδια η εκλεκτικότητα ήταν της τάξης του 22-57%. Είναι αξιοσημείωτο ότι 1,2-προπανοδιόλη δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν, εκτός του Au στον οποίο η εκλεκτικότητα παραγωγής της ήταν 21%. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αναγωγή οδηγεί εκλεκτικά στην απόσπαση μόνο του υδροξυλίου που βρίσκεται στο δεύτερο άτομο της γλυκερίνης. Δεδομένου ότι η εκλεκτικότητα της 1,3-προπανοδιόλης ήταν της τάξης του 22-90% υπάρχει ένα έλλειμμα μάζας της τάξης του 10-78% σε όλα τα πειράματα. Στα αέρια προϊόντα ανιχνεύθηκε προπάνιο που προέρχονταν από την ολική αναγωγή της γλυκερίνης. Οι αναλύσεις HPLC έδειξαν μικρές ποσότητες 1-προπανόλης και 2-προπανόλης, οι οποίες όμως δεν μπορούσαν να δικαιολογήσουν το έλλειμμα στο ισοζύγιο μάζας. Τα χρωματογραφήματα που λήφθηκαν με GC και με HPLC έδειξαν την παρουσία και άλλων ενώσεων η ταυτοποίηση των οποίων θα γίνει μελλοντικά με GC-MS. Αντίστοιχο με το έλλειμμα μάζας ήταν και το έλλειμμα στο ισοζύγιο φορτίου που παρατηρήθηκε, το οποίο ήταν της τάξης του 70% σε ορισμένα πειράματα. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η αναγωγή των αλκοολών είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία οδηγεί σε προϊόντα με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα από την αρχική αλκοόλη και σε προϊόντα πολυμερισμού^[11]. Ενθαρρυντικό είναι το γεγονός έκλυση του H_2 που είναι ανταγωνιστική αντίδραση με αυτή της αναγωγής της γλυκερίνης συνοδεύεται από σχετικά μικρή %FE της τάξης του 20%.

Η μεταβολή του βαθμού μετατροπής της γλυκερίνης και της εκλεκτικότητας της 1,3-προπανοδιόλης παρουσίαζαν μια σχεδόν εκθετική αύξηση συναρτήσει του χρόνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 και αυτό δείχνει ότι η αναγωγή ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.



Σχήμα 2. Βαθμός μετατροπής της γλυκερίνης και εκλεκτικότητα της 1,3-προπανοδιόλης συναρτήσει του χρόνου.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η άμεση αναγωγή της γλυκερίνης είναι αποτελεσματική εφόσον επιτυγχάνεται ταυτόχρονα υψηλός βαθμός μετατροπής (80%) και εκλεκτικότητα προς 1,3 προπανοδιόλη (90%). Αυτό καθιστά ευκολότερο το διαχωρισμό σε μια μελλοντική βιομηχανική εφαρμογή. Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό καθοδικό δυναμικό που απαιτείται που στα περισσότερα πειράματα ήταν αρνητικότερο από -1,5 V.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η άμεση ηλεκτροχημική μετατροπή της γλυκερίνης σε διάφορα μέταλλα σε διάλυμα 0,5 M H_2SO_4 έδειξε ότι η βαθμός μετατροπής της ήταν μεταξύ 77-94% σε όλα τα μέταλλα. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα προς 1,3 προπανοδιόλη ήταν 90% και επιτεύχθηκε με κάθοδο Pt.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. Ciriminna, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, Understanding the glycerol market, Eur J Lipid Sci Technol, 116, 2014, 1432-1439.
- [2] S. Chozhavendhan, R. Praveen Kumar, S. Elavazhagan, B. Barathiraja, M. Jayakumar, S.J. Varjani, Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Industry for the Production of Value-Added Bioproducts. In: R. Singhanian, R. Agarwal, R. Kumar, R. Sukumaran (eds), Waste to Wealth. Energy, Environment and Sustainability. Springer, Singapore, 2018.
- [3] G.D. Yadav, P.A. Chandan, & D.P. Tekale, Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol over Nano-Fibrous Ag-OMS-2 Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(4), 2012, 1549-1562.
- [4] F. Yang, M. Hanna, R. Sun, Value – added uses for crude glycerol—a byproduct of biodiesel production, Biotechnology for Biofuels, 2012, 5-13.
- [5] H.W. Tan, A.R. Abdul Aziz, M.K. Aroua, Glycerol production and its applications as a raw material: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27, 2013, 118–127.
- [6] Vasileia-Loukia Yfanti, Dimitrios Ipsakis, Angeliki A. Lemonidou, Kinetic study of liquid phase glycerol hydrodeoxygenation under inert conditions over Cu-based catalyst, React. Chem. Eng., 2, 2018, 559-571
- [7] X. Luo, X. Ge, S. Cui, Y. Li, Value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, Bioresource Technology, 215, 2016, 144-154.
- [8] C.S. Lee, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, P. Cognet, Y. Pérès-Lucchese, P.L. Fabre, O. Reynes, L. Latapie, L.,

A review: Conversion of bioglycerol into 1,3-propanediol via biological and chemical method. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42, 2015, 963–972.

[9] M. Hunsom, P. Saila, Product Distribution of Electrochemical Conversion of Glycerol via Pt Electrode: Effect of Initial pH *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 2013, 11288 – 11300

[10] C.S. Lee, M.K. Aroua, W.A.W. Daud, P. Cognet, Y. Pérès, and M.A. Ajeel , Selective Electroreduction of Glycerol to 1,2-Propanediol on a Mixed Carbon-Black Activated Carbon Electrode and a Mixed Carbon Black-Diamond Electrode, *BioResources*, 13(1),2018, 115-130.

[11] J.-L. Rodriguez, R. M. Souto, L. Fernandez-Merida, and E. Pastor, Revealing Structural Effects: Electrochemical Reactions of Butanols on Platinum, *Chem. Eur. J.* 8(9) 2002, 2134.