

## RU - КАТАЛИЗАТОР В ПОЛУЧЕНИИ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

М.А. Монжаренко, А.А. Степачёва, Е.И. Шиманская

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Данная работа посвящена изучению гидрирования жирных кислот с целью получения жирных спиртов, которые являются ценными продуктами химической промышленности. В процессе гидрирования использовались катализаторы на основе рутения импрегнированного в сверхсшитый полистирол (СПС). Оценивалось влияние типа носителя и содержания металла на выход продуктов гидрирования. Использовались три разных типа СПС: нефункционализированный, с функциональными амино- и сульфогруппами. Анализ результатов показал, что Ru-содержащие катализаторы являются перспективными в гидрировании карбоксильной группы жирных кислот. Ru, стабилизированный СПС с аминогруппами, показал высокий выход стеарилового спирта (86,5%) при высокой конверсии субстрата (90%). Показано, что 1% Ru/MN100 является наиболее эффективным катализатором, который сохраняет свою активность как минимум в 5 последовательных циклах.

**Ключевые слова:** жирные спирты, сверхсшитый полистирол, гидрирование.

Высшие алифатические спирты имеют большое значение в химической технологии и тонком органическом синтезе. Эти соединения широко используются в качестве реагентов и полуфабрикатов для производства поверхностно-активных веществ, смазочных материалов, фармацевтики, ароматизаторов и косметических средств. Обычно жирные спирты синтезируются из нефти путем окисления и эпоксицирования парафинов и олефинов. Однако современные тенденции в химической промышленности сосредоточены на использовании возобновляемого сырья. Растительные масла и жиры могут быть перспективным сырьем для производства высших алифатических спиртов [1–3].

Проблема селективного гидрирования жирных кислот и сложных эфиров состоит в конкуренции карбоксильной группы и двойной связи внутри одной молекулы, а также диссоциативного механизма активации водорода и правильной ориентации молекулы субстрата на поверхности катализатора. Селективность процесса зависит от состава и структуры катализатора, размера частиц, метода синтеза, типа носителя и уровня активации [4]. По этим причинам поиск эффективных, селективных и стабильных каталитических систем для гидрирования жирных кислот

является одной из актуальных проблем исследования. Работы, посвященные разработке катализаторов на основе благородных металлов, включают изучение реакций гидрирования альдегидов, эфиров жирных кислот и свободных жирных кислот [5–9].

В предыдущих работах мы показали высокую эффективность палладиевого катализатора в гидрировании стеариновой кислоты до стеарилового спирта [10–12]. В данной работе мы использовали полимерные Ru–содержащие катализаторы, нанесенные на различные типы сверхсшитого полистирола. Эти катализаторы показали высокую активность и селективность при гидрировании моно– и дисахаридов, а также леулиновой кислоты [13–15]. Таким образом, было исследовано влияние типа носителя и нагрузки Ru на гидрирование стеариновой кислоты.

### Методы и методики

В качестве модельного соединения для селективного гидрирования карбоксильной группы использовалась стеариновая кислота ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2$ , 98%, ХимМедСервис). В качестве растворителя использовался толуол ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , х. ч., Купавнареактив). Ru на основе СПС (Purolight Inc.) (нефункционализированный (MN-270), модифицированный аминогруппами (MN-100) и сульфогруппами (MN-500)), синтезированный в соответствии с процедурой, описанной в [13–15], использовался в качестве катализатора. Гидрирование стеариновой кислоты проводили в реакторной установке Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument). Использовались следующие условия реакции: температура 150 °С, давление водорода 3,0 МПа, концентрация стеариновой кислоты в толуоле 0,2 моль/л. Анализ образцов жидкой фазы проводили методом газовой хроматографии масс–спектрометрии с использованием хроматографа GC-2010, оснащенного масс–спектрометром GCMS–QP2010S (SHIMADZU, Япония).

### Результаты и обсуждения

Анализ жидкой фазы показал, что основными продуктами реакции являются n–октадекан, стеариловый спирт и стеариновый альдегид. Влияние катализаторов оценивалось с помощью расчета скорости расходования стеариновой кислоты при 30% конверсии (уравнение 1). Также учитывался выход продуктов. Анализ данных показал, что самая низкая скорость расходования стеариновой кислоты наблюдалась в некаталитическом процессе.

Было обнаружено, что конверсия субстрата составляет 38%, причем выход стеарилового спирта составил 17%.

$$W_{30\%} = \frac{n_{SA}}{n_{Ru} \cdot t} \quad (1)$$

Результаты исследования влияния типа носителя представлены в Таблице 1 и на Рисунке. Хорошо видно, что использование катализатора значительно увеличивает конверсию стеариновой кислоты, а также скорость реакции. Наивысшая конверсия наблюдалась при использовании катализатора на основе СПС, функционализированного аминогруппами. Этот катализатор также показал высокую селективность по отношению к образованию стеарилового спирта. Было обнаружено, что выход целевого продукта (стеарилового спирта) при использовании 1%Ru/MN100 составляет 86,5%. Катализатор, нанесенный на нефункционализированной СПС, также показал высокую конверсию субстрата (80%), тогда как селективность в отношении стеарилового спирта составляла всего 56%.

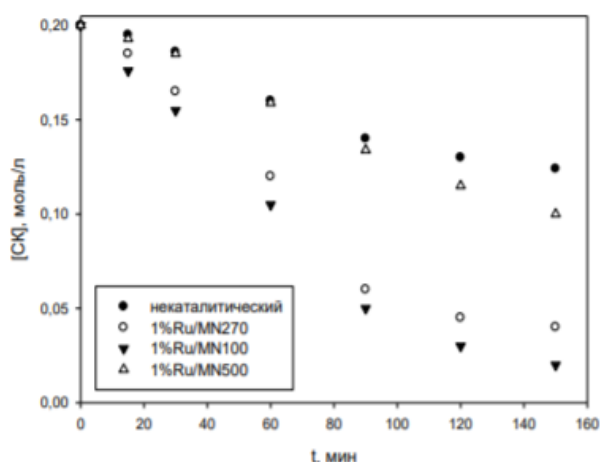


Рисунок. Кинетические кривые расходования стеариновой кислоты

Таблица 1.

Влияние типа носителя на процесс гидрирования стеариновой кислоты

Катализатор	$W_{30\%}$ , моль СК/моль Ru·мин	Конверсия, %	Селективность, %
Некаталитический процесс	10–3	38,0	17,0
1%Ru/MN270	14,01	80,0	56,6
1%Ru/MN100	16,72	90,0	96,1
1%Ru/MN500	7,89	50,0	0,0

При использовании рутения, нанесенного на СПС с функциональными сульфогруппами, не наблюдалось образование стеарилового спирта. Однако этот катализатор показал 100% селективность в отношении стеаринового альдегида, что может быть

связано с кислотной природой носителя. Низкую активность катализатора на основе MN500 можно объяснить разложением подложки в условиях реакции, что было подтверждено термогравиметрическим анализом [14].

Таким образом, было показано, что СПС, модифицированный аминогруппами, является наиболее эффективным носителем для рутениевого катализатора. Использование данной каталитической системы позволяет получить более чем 86% выход стеарилового спирта при селективном гидрировании карбоксильных групп жирных кислот. Следует отметить, что полученные данные хорошо коррелируют с нашими предыдущими работами по гидрированию карбонильных соединений с использованием катализаторов Ru–HPS [13–15]. Были синтезированы катализаторы на основе MN-100 с варьированием концентрации активного металла: 1%Ru/MN100, 3%Ru/MN100, 5%Ru/MN100. Результаты исследования влияния содержания Ru представлены в Таблице 2. Видно, что увеличение содержания Ru в катализаторе приводит к ожидаемому увеличению скорости расходования стеариновой кислоты. Однако наблюдается снижение селективности по отношению к образованию стеарилового спирта. При использовании 3% и 5% катализаторов отмечено образование значительного количества октадекана. Таким образом, 1%Ru/MN100 оказался наиболее эффективным катализатором гидрирования стеариновой кислоты.

Таблица 2.

Влияние содержания рутения  
на процесс гидрирования стеариновой кислоты

Катализатор	W30%, моль СК/ моль Ru·мин	Конверсия, %	Селективность, %
1%Ru/MN100	16,72	90,0	96,1
3%Ru/MN100	31,59	100,0	73,4
5%Ru/MN100	54,55	100,0	68,2

Чтобы оценить стабильность катализатора в гидрировании стеариновой кислоты, проводились эксперименты по повторному использованию. Результаты (Таблица 3) показали, что катализатор сохраняет свою активность и селективность при минимум 5 повторных циклах. Небольшое увеличение степени превращения стеариновой кислоты, а также селективности в отношении образования стеарилового спирта можно объяснить гидрированием субстрата, адсорбированного в порах полимерного носителя в течение предыдущих циклов.

Таблица 3.

## Исследование стабильности работы катализатора

№цикла	W30%, моль СК/ моль Ru·мин	Конверсия, %	Селективность, %
1	16,72	90,0	96,1
2	16,72	91,0	96,2
3	16,73	91,5	96,2
4	16,73	92,0	96,3
5	16,73	93,0	96,3

**Заключение**

В данной работе изучались Ru–содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола в селективном гидрировании стеариновой кислоты для получения стеарилового спирта. Оценка влияния типа носителя показала, что катализатор, импрегнированный в полимер, функционализированный аминогруппами, позволяет достичь более высокого выхода целевого продукта по сравнению с системами, нанесенными на нефункционализированный и модифицированный сульфоновыми группами полимеры. Увеличение содержания металла приводит к увеличению скорости реакции, однако, снижает селективность по отношению к образованию стеарилового спирта. Было обнаружено, что 1%Ru/MN100 является наиболее эффективным катализатором, позволяющим достичь 96% селективности относительно целевого продукта при 90% конверсии субстрата. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00041).

**Список литературы**

1. Hill K. Fats and oils as oleochemical raw materials // Pure and applied chemistry. 2000. V. 72. №7. P. 1255–1264.
2. Basiron Y., Ahmad S. Palm oil, coconut oil and palm kernel oil: issues and future prospects // Proceedings of the 2002 World Oleochemical Conference. 2003. P. 14–17.
3. Edser C. Oleochemicals: growing pains // Focus on surfactants. 2005. V. 12. P. 1–5.
4. Ponec V. On the role of promoters in hydrogenations on metals;  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated aldehydes and ketones // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 149. №1. P. 27–48.
5. Silva, A. M., Santos, O. A., Mendes, M. J., Jordão, E., & Fraga, M. A. Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 241. №1-2. P. 155–165.
6. Narayanan S. Selective hydrogenation of unsaturated aldehydes and ketones // Bull. Catal. Soc. India. 2003. V. 2. P. 107–121.

7. Mäki-Arvela P., Hájek J., Salmi T., Murzin D. Y. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 292. P. 1–49.
8. Deshpande V. M., Ramnarayan K., Narasimhan C. S. Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols // *Journal of Catalysis*. 1990. V. 121. №1. P. 174–182.
9. Tang T. S., Cheah K. Y., Mizukami F., Niwa S. I., Toba M. Hydrogenation of 9- octadecenoic acid by Ru-Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of catalyst preparation method // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1994. V. 71. №5. P. 501–506.
10. Степачева А. А., Матвеева В. Г., Сульман М. Г., Молчанов В. П., Быков А. В., Сидоров А. И., Сульман Э. М. Полимерстабилизированные катализаторы на основе металлов платиновой группы в синтезе высших спиртов // *Катализ в промышленности*. 2018. №3. С. 33–40.
11. Sulman E., Stepacheva A., Matveeva V., Sulman M., Mikhailov S. Pd-Containing Catalysts In Fatty Alcohols Production // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 17, Energy and Clean Technologies*. 2017. P. 475–482.
12. Степачева А. А., Мигунова Е. С., Юдова К. В., Матвеева В. Г. Палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола в синтезе биотоплива // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. 2016. №2. С. 151.
13. Sulman E. M., Grigorev M. E., Doluda V. Yu., Wärnå J., Matveeva V. G., Salmi T., Murzin D. Yu. Maltose hydrogenation over ruthenium nanoparticles impregnated in hypercrosslinked polystyrene // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 282. P. 37–44.
14. Manaenkov O. V., Kislitza O. V., Filatova A. E., Doluda V. Yu., Sulman E. M., Sidorov A. I., Matveeva V. G. Cellulose conversion to polyols in subcritical water // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. V. 10. №7. P. 1116–1122.
15. Protsenko I. I., Nikoshvili L. Zh., Bykov A. V., Matveeva V. G., Sulman A., Sulman E. M., Rebrov E. V. Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene // *Green Processing and Synthesis*. 2017. V. 6. №3. P. 281-286. nanoparticles impregnated in hypercrosslinked polystyrene // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 282. P. 37-44.

*Об авторах:*

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 2 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации,

Тверской государственный технический университет, e-mail:  
a.a.stepacheva@mail.ru

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна - кандидат химических наук, доцент  
кафедры Биотехнологии химии и стандартизации, Тверской  
государственный технический университет, e-mail: shimanskaya-  
tstu@yandex.ru

## **RU - CATALYST FOR FATTY ALCOHOLS PRODUCTION**

**M.A. Monzharenko, A.A. Stepacheva, E.I. Schimanskaya**

Tver State Technical University, Tver

The current work is devoted to the study of fatty acid carboxylic group hydrogenation in order to obtain fatty alcohols which are the valuable products for fine chemistry. The catalysts based on the ruthenium impregnated into hypercrosslinked polystyrene (HPS) were used in the process. The influence of the type of the support and metal loading on the yield of hydrogenation products was evaluated. Three different types of HPS were used as the catalyst supports non-functionalized, modified with amino- and sulfonic groups. The catalyst based on HPS modified with sulfonic groups showed good selectivity towards the formation of stearic aldehyde, however, was found to be unstable under the reaction conditions. Ru embedded on the HPS modified with amino groups showed a high yield of stearyl alcohol (86.5%) at high substrate conversion (90%). The analysis of the results showed that Ru-containing catalysts can be concerned the permissive in the carboxylic group reduction of fatty acids. 1% Ru/MN100 showed was found to be the most effective catalyst remaining its activity at minimum 5 multiple reuses.

**Keywords:** fatty alcohols, hypercrosslinked polystyrene, hydrogenation.