

УДК 662.756.3+544.478

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

А.А. Степачёва, Е.И. Шиманская, Л.Ж. Никошвили,
Э.М. Сульман

Тверской государственной технический университет
Кафедра биотехнологии и химии

Работа посвящена исследованию процессов получения высших жирных спиртов, основанных на переработке возобновляемого сырья. Приводится обзор процессов гидрирования карбоксильной группы высших жирных кислот и их производных с целью получения насыщенных и ненасыщенных жирных спиртов, используемых в различных областях промышленности. Проведенное исследование позволяет разработать новые эффективные методики переработки биомассы, в частности природных масел и жиров, для производства биотоплив и сырья фармацевтической, косметической, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

Ключевые слова: жирные спирты, гидрирование, гетерогенный катализ, жирные кислоты.

Одной из важнейших задач современной химической и нефтехимической промышленности является производство высших жирных спиртов, содержащих от 1 до 3 гидроксильных групп, длина углеродной цепи которых составляет от 6 до 20 углеродных атомов [1]. Эти спирты широко используются в качестве растворителей, экстрагентов, смазочных веществ, а также находят применение в фармацевтической промышленности, производстве косметических средств и парфюмерии. Промышленная важность жирных спиртов заключается в большом количестве реакций гидроксильной группы [2]. Жирные спирты являются полупродуктами многих веществ. В Западной Европе только 5% из них используются непосредственно, и примерно 95% используются в виде производных [2]. Производные жирных спиртов применяют в качестве пластификаторов, смазочных масел, присадок, поверхностно-активных веществ и т.д.

Наиболее широко используемые высшие жирные спирты представлены в таблице [3].

Важнейшие природные жирные спирты

Название	Химическая формула	Отрасли применения
Гераниол	$C_{10}H_{17}OH$	Парфюмерия
Лауриловый спирт	$C_{12}H_{25}OH$	Производство синтетических моющих средств
Цетиловый спирт	$C_{16}H_{33}OH$	Производство эмульгаторов, ПАВ, смазочных материалов, косметики
Олеиловый спирт	$C_{18}H_{35}OH$	Экстракция
Стеариловый спирт	$C_{18}H_{37}OH$	Косметическая, фармацевтическая промышленность
Цериловый спирт	$C_{26}H_{53}OH$	Косметическая, фармацевтическая промышленность
Мирициловый спирт	$C_{31}H_{63}OH$	Косметическая, фармацевтическая промышленность

В зависимости от способа производства высшие спирты подразделяют на природные и синтетические. Природные спирты получают из возобновимого сырья, к которому относят жиры, масла и воски. Синтетические жирные спирты являются продуктами нефтехимического синтеза, полученными из олефинов и парафинов [4].

Одним из наиболее распространенных методов получения жирных спиртов в настоящее время является гидрирование натуральных масел и жиров, альдегидов, жирных кислот и их эфиров.

Для получения C_{12} - C_{14} спиртов может быть использовано кокосовое или пальмоядровое масло. Пальмовое, соевое и таловое масла являются основными источниками спиртов C_{16} - C_{18} . Рапсовое масло богато эруковой кислотой и позволяет получать главным образом жирные спирты с числом углеродных атомов 20-22. Бифункциональные жирные спирты могут быть получены из касторового масла [1].

Перед гидрированием примеси, такие, как фосфатиды, стеринны или продукты окисления, частицы семян, грязь и вода, удаляются в процессе очистки. Более 90% растительных масел используются в пищевой промышленности. Очищенные триглицериды подвергают гидролизу или трансэтерификации низшими спиртами с получением жирных кислот или их эфиров, которые в дальнейшем подвергают гидрированию. Прямое гидрирование триглицеридов также возможно, однако при условиях реакции глицерин восстанавливается до

пропиленгликоля и пропанола, не имеющих особой коммерческой ценности. Стоимость процесса увеличивается за счет большей потребности в водороде и катализаторе. Поэтому гидрирование триглицеридов не находит промышленного применения [4].

В промышленности используют три широкомасштабных процесса гидрирования:

- 1) газофазное гидрирование;
- 2) проточное гидрирование;
- 3) суспензионное гидрирование.

В первых двух процессах применяют неподвижный слой катализатора. В отличие от газофазного и проточного гидрирования, в суспензионном процессе используют измельченный катализатор со специфическим распределением частиц по размерам. Выбор процесса зависит от интеграции в существующие производства и выбора сырья. Во всех случаях гидрирование выполняют при температуре 200 – 300°C и 20 – 30 МПа с использованием медных катализаторов на смеси оксидов.

Суспензионное гидрирование применимо как для жирных кислот, так и для их эфиров. Реакция выполняется примерно при 25 МПа и 250 – 300°C в присутствии хорошо измельченного медного катализатора. Способ, частично применимый для гидрирования жирных кислот, был разработан Lurgi [5; 6] и используется на некоторых производствах [2]. Этот процесс требует большого избытка спирта. Водород, спирт, катализатор и ЖК помещают в реактор, эфиры жирных кислот образуются практически мгновенно [7] и затем гидрируются в том же реакторе. Гидрирование выполняют примерно при 30 МПа и 260 – 300°C. Расход катализатора составляет 5–7 кг/т жирных кислот. Катализатор отделяют центрифугированием, а неочищенные спирты – дистилляцией.

Газофазное гидрирование требует испарения субстрата и поэтому частично применимо для эфиров жирных кислот с длиной цепи 12–14 углеродных атомов. Характеристика процесса заключается в экстремально большом избытке рециркулирующего газа (примерно 600 моль водорода на моль эфира), высокой скорости газа и добавлении метанола для улучшения испарения [8]. Добавление инертного газа к водороду позволяет перевести метанол в суперфлюид и уменьшить избыток рециркулирующего газа [9]. Медно-цинковые или медно-хромовые катализаторы используются в неподвижном слое. Требуемые условия: менее 10 МПа и 230 – 250°C. Выход спиртов >99 %. Расход катализатора около 0.3% от массы субстрата.

При проточном гидрировании сырье используется в жидкой форме. Этот процесс также применим для неиспаряемых субстратов таких, как эфирные воска и жирные кислоты. Реакция выполняется при 20–30 МПа и 250°C, расход водорода – 100 моль на моль эфира. В

качестве катализаторов используют медные, хромовые или медно-хромовые оксиды [10].

В случае использования неподвижного слоя катализатора (газофазное и проточное гидрирование) не требуется отделения катализатора от неочищенных жирных спиртов. Однако, при этом наблюдается снижение скорости гидрирования в результате отравления катализатора серой, фосфором или хлором, тогда как непрерывная замена катализатора в суспензионном процессе обеспечивает постоянную активность. При использовании эфиров жирных кислот необходима дальнейшая переработка метанола. Использование благородных металлов, особенно рения, позволяет проводить процесс при меньшем давлении, тем самым снижая стоимость [11].

В настоящее время изучение процессов гидрирования карбоксильной группы жирных кислот и их производных сосредоточено на двух основных направлениях:

- 1) поиск новых катализаторов, позволяющих снизить реакционную температуру и давление водорода;
- 2) использование сверхкритических технологий в гидрировании жирных кислот и их эфиров.

Впервые использование гетерогенных катализаторов в процессе гидрирования жирных кислот было изучено Adkins [12] в 30-е годы XX века. Предложенный катализатор на основе оксидов хрома и цинка обладал достаточно высокой селективностью (68%), однако его активность оказалась невысокой даже при восстановлении карбоксильной группы в «жестких» условиях (300°C, 30 МПа). Конверсия субстрата достигала всего 12%. Добавление алюминия в состав катализатора позволило увеличить его активность, однако снизило селективность процесса [13]. Тем не менее этот катализатор до сих пор остается наиболее используемым в промышленности, несмотря на свою токсичность.

За последние десятилетия было проведено множество исследований, посвященных разработке гетерогенных катализаторов селективного гидрирования карбоксильной группы жирных кислот и их производных. Одной из многообещающих альтернатив стало применение металлов VIII группы, нанесенных на различные носители.

Так, например, M. Toba и др. предложили использовать Ru-Sn катализатор, нанесенный на оксид алюминия [14]. Авторы исследовали серию катализаторов, синтезированных различными способами (золь-гель метод, импрегнирование). Все синтезированные катализаторы показали высокую активность (конверсия субстрата >99.5%) при проведении процесса гидрирования в «мягких» условиях (240°C, 5.6 МПа). Наиболее селективным (>70%) оказался катализатор, синтезированный методом импрегнирования. P. Klusoň и L. Červený [15] при использовании катализатора Ru-Sn/Al₂O₃, синтезированного

совместным импрегнированием, добились 80% выхода жирных спиртов при 80% конверсии жирных кислот (270°C, 4.5 МПа). А. Castro-Grijalba и др. [16] предложили катализатор Ni-Sn/SnO₂, позволяющий достичь 32% конверсию жирных кислот при 270°C и 8 МПа.

L. He и др. [17] предложили катализатор CuO/ZnO/Al₂O₃, который позволил достигнуть 98% выхода жирных спиртов при высокой конверсии (96%) субстрата при 230°C и 3 МПа. Другой медный катализатор – Cu/Cr₂O₃ был предложен D.S. Thakur и др. [18]. Исследуемый катализатор проявил высокую активность (конверсия >90% через 45 минут) в гидрировании эфиров жирных кислот при 280°C и 3 МПа.

К. Yoshino и др. [19] при использовании катализатора Re-Os/C получили 85% селективности по гераниолу при 94% конверсии декановой кислоты в диоксане при 130°C и 10 МПа. H.G. Manuag и др. [20] предложили Pt-Re/TiO₂ катализатор, позволяющий достичь полной конверсии стеариновой кислоты и 90% селективности по стеариловому спирту при 130°C и 2 МПа.

Гетерогенные процессы гидрирования жирных кислот и их производных проводят при высоком давлении и высоком соотношении водород-субстрат из-за низкой растворимости водорода в жидкой фазе. Использование сверхкритических флюидов позволяет проводить процесс в одной псевдофазе, что обеспечивает полный доступ водорода к субстрату и активным центрам катализатора. Поэтому в последнее время внимание ученых направлено на разработку технологии сверхкритического гидрирования жирных кислот для получения высших спиртов.

S. van den Hark [21–23] и соавторы предложили проводить процесс гидрирования метиловых эфиров жирных кислот на медном катализаторе в среде сверхкритического пропана. Данный способ позволяет достичь 80% выхода жирных спиртов при полной конверсии субстрата при 250°C и 10 МПа за 7 с. Промышленный медный катализатор проявляет высокую активность (конверсия субстрата >99%) и селективность (99%) и в среде сверхкритического гексана при 300°C и 10 МПа, как сообщает Y. Zhilong [24]. Медно-цинковый катализатор, синтезированный совместным осаждением группой H. Hui [25], позволяет достичь конверсии 94% за 150 мин. при давлении 15 МПа и температуре 240°C в среде сверхкритического пропана. Необходимо отметить, что при использовании сверхкритических технологий в гидрировании жирных кислот и их производных давление водорода намного ниже, чем в случае гетерогенного гидрирования и составляет 0.3–0.5 МПа, а использование пропана в качестве растворителя позволяет быстро выделить целевой продукт.

Однако рассмотренные в данной работе катализаторы, не смотря на высокую активность и селективность, склонны к потере

эффективности при их повторном использовании в связи с вымыванием активной фазы с поверхности носителя, а также отравлением катализатора побочными продуктами. Разработка новых стабильных катализаторов и методов их синтеза позволит разработать новые эффективные методики переработки биомассы, в частности природных масел и жиров, для производства биотоплив и сырья фармацевтической, косметической, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

Список литературы

1. Mudge S.M. Fatty alcohols // Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2008.
2. Noweck K. Fatty alcohols // Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. 2012. V. 14. P.117–141.
3. Российский рынок олеохимии. М.: ID-Marketing. 2012. 62 с.
4. Rios L.A. // Scientia et Technica Año XII. 2006. № 31. P. 221–226.
5. Buchold H. // Chem. Eng. 1983. V. 90. №. 4. P. 42.
6. Voeste Th. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1984. V. 61. № 2. P. 350.
7. Voeste Th. Metallgesellschaft AG. DE 2 853 990. 1978.
8. Rittmeister W. Dehydag GmbH. DE 1 005 497. 1954
9. Demmering G. Henkel KgaA. DE-AS 2 613 226. 1976.
10. Aring H. VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben. DD 213 430. 1983.
11. Triverdi B.C. Ashland Oil Inc. US 4 104 478. 1978.
12. Adkins H. // En J. Am. Chem. Soc.. 1937. V. 59. P. 1–3.
13. Boerma H. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1976. V. 1. P. 105–115.
14. Toba M. // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 189. P. 243–250.
15. Klusoň P. // Chem. Listy. 1997. V. 91. P. 100–104.
16. Castro-Grijalba A. // J. Argent. Chem. Soc. 2011. V. 98. P. 48–59.
17. He L. // Applied Catalysis A: General. 2010.
18. Thakur D.S. // JAOCS. 1999. V. 76. №. 8. P. 995–1000.
19. Yoshino K. // JAOCS. 1990. V. 67. №. 1. P. 21–24.
20. Manyar H.G. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 6279–6281.
21. Van den Hark S. // JAOCS. 1999. V. 76. P. 1363–1370.
22. Van den Hark S. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 210. P. 207–215.
23. Van den Hark S. Fixed-Bed // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 5052–5057.
24. Zhilong Y. // Biodiesel – Quality, Emissions and By-Products. 2011. P. 171–180.
25. Hui H. // High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications. Elsevier. 2001. P. 496–508.

FATTY ACIDS HYDROGENATION AS A METHOD OF FATTY ALCOHOLS PRODUCTION

A.A. Stepacheva, E.I. Shimanskaya, L.Zh. Nikoshvili, E.M. Sulman

Tver state technical university
Department of biotechnology and chemistry

The work is devoted to the investigation of fatty alcohols production processes based on the processing of renewable material. In this paper the review of hydrogenation processes of carboxylic group of fatty acids and their derivations was done to produce saturated and unsaturated fatty alcohols used in the different fields of industry. Current investigation allows developing of new effective methods of biomass, particularly natural oils and fats, processing for production of biofuels and reactants of pharmaceutical, cosmetics, paint-and-varnish industries.

Keywords: *fatty alcohols, hydrogenation, heterogenic catalysis, fatty acids.*

Об авторах:

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

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

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: nlinda@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: sulman@online.tver.ru