

УДК 544.478+665.658.2

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ГИДРИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

А.А. Степачёва, Е.С. Мигунова, Е.В. Ребров, В.Г. Матвеева,
М.Г. Сульман, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет
Кафедра биотехнологии и химии

Работа посвящена изучению влияния растворителей на процесс жидкофазного гидрирования карбоксильной группы жирных кислот с целью получения насыщенных высших спиртов – основных реагентов химической и нефтехимической промышленности.

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

Высшие алифатические спирты являются одним из основных реагентов современной химической промышленности. Они используются как напрямую, в качестве лубрикантов, растворителей, экстрагентов, биотоплива, так и в виде производных в составе моющих средств и поверхностно-активных веществ [1–3]. Жирные спирты в основном получают путем окисления парафинов и олефинов [4]. Одним из альтернативных путей производства высших спиртов с числом углеродных атомов C₁₂–C₂₂ является гидрирование природного сырья. К такому сырью часто относят триглицериды, которые благодаря своему составу могут быть источником получения широкого спектра химически ценных соединений [1].

За последние десятилетия было проведено множество исследований, направленных на усовершенствование технологии гидрирования жирных кислот и их производных с целью получения высших спиртов. Большинство этих исследований посвящено поиску и разработке активных и селективных катализаторов гидрирования карбоксильной группы. Наиболее перспективными катализаторами, позволяющими получить высшие спирты с высоким выходом, являются металлы VIII группы, нанесенные на различные пористые материалы, например Ru-Sn/Al₂O₃ [5], Ni-Sn/SnO₂ [6], Re-Os/C [7], Pd/TMPEGP [8], Pt/TiO₂ [9], Ru/TiO₂ [10].

Гетерогенное гидрирование жирных кислот и их производных проводят, как правило, при высоком давлении и молярном соотношении водород–субстрат из-за низкой растворимости водорода в жидкой фазе. Поэтому поиск эффективных растворителей для процесса гидрирования

жирных кислот является первостепенной задачей. Анализ литературных источников показал, что в гидрировании жирных кислот, как правило, используются легкокипящие насыщенные (гексан [11], додекан [9], тетрадекан [10]) и ароматические (толуол [8]) углеводороды.

Гидрирование стеариновой кислоты (98%, ХимМедСервис, РФ) проводилось в стальном реакторе полупериодического типа «Parr Series 5000 Multiple Reactor System» (Parr Instrument, USA) с общим объемом ячейки 50 мл при следующих условиях: температура – 150 °С, давление водорода – 3 МПа, масса катализатора – 0.1 г, концентрация стеариновой кислоты – 1 моль/л. В качестве катализатора использовался палладий, нанесенный на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола – 1%-Pd/СПС, синтезированный методом пропитки по влагоемкости [12]. В качестве растворителей были выбраны следующие соединения: гексан, циклогексан, толуол, додекан.

Анализ жидкой фазы проводился методом газовой хроматографии на газовом хроматографе с масс спектрометрическим детектором «GCMS-QP2010» («SHIMADZU», Japan). Продолжительность анализа составляла 22 минуты. Количественное определение проводилось методом внутреннего стандарта – дифениламина.

В таблице представлен состав проб жидкой фазы в различных растворителях после трех часов эксперимента. Для оценки влияния катализатора были выполнены эксперименты по сравнению каталитического и некаталитического гидрирования.

Состав жидкой фазы после 3 часов эксперимента

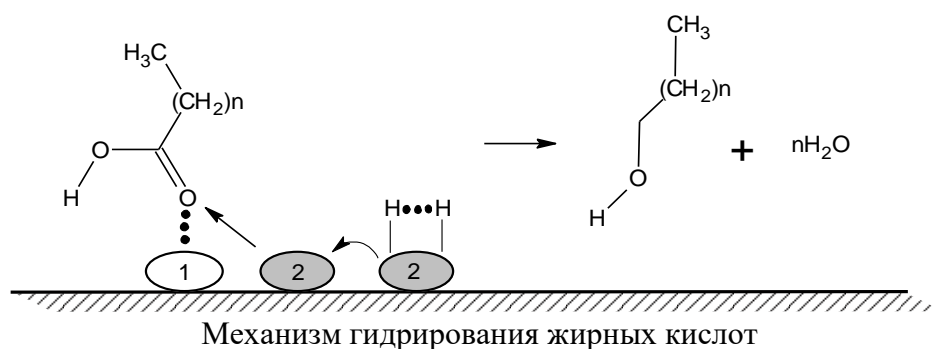
Растворитель	Стеариновая кислота, %	Стеариновый альдегид, %	Стеариловый спирт, %	Октадекан, %
Некаталитический процесс				
Гексан	-	71.84	25.05	3.11
Циклогексан	-	78.37	11.22	10.41
Толуол	-	76.74	16.83	6.49
Додекан	12.42	76.21	8.74	2.63
В присутствии 1%-Pd/СПС				
Гексан	-	-	97.82	2.18
Циклогексан	-	-	78.53	21.47
Толуол	-	-	99.13	0.87
Додекан	5.67	4.52	72.13	17.68

При проведении некаталитического процесса основным продуктом гидрирования стеариновой кислоты являлся стеариновый альдегид, указывающий на частичное восстановление карбоксильной

группы. Более низкая конверсия субстрата в случае использования додекана может быть объяснена большей вязкостью растворителя.

В то же время использование циклогексана приводит к формированию большого количества побочного продукта – октадекана, указывающего на перегидрирование карбоксильной группы. Данный факт может быть связан с более низкой температурой кипения растворителя. Однако использование гексана, кипящего при температуре ниже температуры кипения циклогексана, не приводит к сильному снижению селективности, вероятно, за счет того, что условия проведения процесса (температура и давление водорода) приближены к критической точке растворителя, вследствие чего можно предположить, что вместо гетерофазного процесса гидрирование происходит в пределах одной псевдо-фазы. Таким образом, использование гексана увеличивает выход целевого продукта приблизительно в 1.2 раза по сравнению с додеканом и циклогексаном. Что касается толуола, то температура проведения процесса гидрирования стеариновой кислоты находится в пределах температуры кипения растворителя, т.е. мы имеем дело с классическим гетерофазным процессом. Кроме того, на скорость любого процесса и выход целевого продукта большое влияние оказывает растворимость субстрата в растворителях. Растворимость стеариновой кислоты уменьшается в ряду: толуол – гексан – циклогексан – додекан, что подтверждает уменьшение выхода стеарилового спирта в представленных растворителях. Присутствие катализатора значительно ускоряет процесс гидрирования карбоксильной группы стеариновой кислоты, а выход целевого продукта увеличивается более чем в 4 раза.

Изучение современных работ [5; 13; 14], посвященных гидрированию жирных кислот с использованием гетерогенных катализаторов, а также физико-химический анализ катализатора, приведенный в [12; 15], позволили предположить следующий механизм получения жирных спиртов (см. рисунок).



Катализатор предположительно имеет два типа активных центров: «металлические» и «органометаллические». На «органометаллических» центрах адсорбируется субстрат, на металлических центрах диссоциативно активируется водород, давая атомы хемосорбированного водорода. Гидрирование идет через восстановление функциональной группы субстрата атомами водорода. Таким образом, реакция представляет собой добавление атомов водорода к адсорбированной жирной кислоте. Роль растворителя сводится в основном к доставке субстрата к активным центрам катализатора.

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., Restrepo G.M., Valencia S.H., Franco A. et al. // Scientia et Technica Año XII. 2006. № 31. P. 221–226.
5. Toba M., Tanaka S., Niwa S., Mizukami F., et al. // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 189. P. 243–250.
6. Castro-Grijalba A., Urresta J., Ramirez A., Barrault J. // J. Argent. Chem. Soc. 2011. V. 98. P. 48–59.
7. Yoshino K. // JAOCS. 1990. Vol. 67. No. 1. Pp. 21–24.
8. Liu S., Xie C., Jiang R., Yu S., et al. // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 6278–6280.
9. Manyar H.G., Paun C., Pilus R., Rooney D.W., et al. // Chemical Communications. 2010. V. 46. P. 6279–6281.
10. Mendes M.J., Santos O.A.A., Jordão E., Silva A.M. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 217. P. 253–262.
11. He L., Cheng H., Liang G., Yu Y., et al. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 452. P. 88–92.
12. Stepacheva A.A., Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M., Matveeva V.G. // Green Process and Synthesis. 2014. V. 3. P. 441–446.
13. Adkins H. // En J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. P. 1–3.
14. Kluson P. // Chem. Listy. 1997. V. 91. P. 100–104.
15. Степачёва А.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. // Изв. высш. учебн. заведений. Серия: «Химия и химическая технология». 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 3–6.

INFLUENCE OF THE SOLVENTS ON FATTY ACID HYDROGENATION PROCESS

A.A. Stepacheva, E.S. Migunova, E.V. Rebrov, V.G. Matveeva,

M.G. Sulman, E.M. Sulman

Tver State Technical University

Current work is devoted to the study of the influence of the solvents on the liquid phase hydrogenation of carboxylic group of fatty acids to produce saturated higher alcohols – main reactants of chemical and petrochemical industries.

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

Об авторах:

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

МИГУНОВА Екатерина Сергеевна – магистрант 5 курса группы ХФН-М-2015, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет, e-mail: ekaterinamigunovas@mail.ru

РЕБРОВ Евгений Викторович – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет; профессор химической технологии, университет Ворвика, Великобритания, Engineering@warwick.ac.uk.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии и химии, ФГБОУ ВПО Тверской государственный технический университет.

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор кафедры стандартизации и сертификации, Тверской государственный технический университет, химико-технологический факультет, e-mail: sulman@online.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.