

УДК 665.38+665.11
DOI 10.26456/vtchem2020.1.6

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

М.А. Монжаренко, А.А. Степачёва, Э.М. Сульман

Тверской государственной технической университет, Тверь

Работа посвящена кинетическому исследованию селективного восстановления карбоксильной группы стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного соединения, с целью получения стеарилового спирта. В качестве катализатора был выбран 1%Pd/MN-270 - палладий, нанесенный на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола гидротермальным методом. Проведено исследование влияния температуры, парциального давления водорода, концентрации субстрата, скорости перемешивания на скорость процесса гидрирования карбоксильной группы стеариновой кислоты, а также на селективность образования целевого продукта – стеарилового спирта.

Ключевые слова: жирные кислоты, гидрирование, жирные спирты, палладий, сверхсшитый полистирол.

Жирные спирты, благодаря своей амфифильности, которая достигается наличием неполярной липофильной углеводородной цепи и полярной гидрофильной гидроксильной группы, широко используются в качестве смазочных средств, при синтезе ПАВ, в косметической, фармацевтической, кожевенной, текстильной и металлургической промышленности [1, 2].

Основным промышленным методом получения жирных спиртов является окисление углеводородов нефти. Использование токсичных окислителей, а также ограниченные запасы сырья делают актуальными исследования, направленные на поиск альтернативных способов получения высших спиртов. Одним из таких способов является гидрирование карбоксильной группы таких молекул, как альдегиды, эфиры или жирные кислоты. Эти соединения входят в состав возобновляемых источников – растительных масел и жиров. Контроль над селективностью процесса, как показывают экспериментальные данные, зависит от таких факторов как состав и строение катализаторов, их композиция, метод синтеза, тип носителя, размер частиц, условия активации [3]. Поэтому выбор наиболее эффективного катализатора

является важной задачей для получения высших алифатических спиртов из возобновляемого сырья.

Гидрирование в присутствии никелевых, медных, платиновых или палладиевых катализаторов является одним из наиболее важных процессов переработки природных масел. В данном процессе происходит насыщение кратных связей углеводородных радикалов жирных кислот и образование насыщенных триглицеридов [4, 5]. С другой стороны, жиры и масла могут подвергаться селективному гидрированию, не затрагивая олефиновые связи. Таким образом, можно синтезировать продукты, имеющие широкий спектр применения, с уникальными свойствами растворимости, такие как ненасыщенные спирты, используемые в производстве ПАВ и фармацевтических препаратов [6-8].

Селективное насыщение карбонильной группы альдегидов, эфиров или жирных кислот проводится в среде газообразного водорода в присутствии гетерогенных катализаторов или восстанавливающих агентов, таких как гидриды металлов [8-10]. Среди наиболее известных альтернативных процессов получения жирных спиртов выделяют гидрирование метиловых эфиров жирных кислот, которое проводится при температуре 250-280 °С и давлении 20-25 МПа [7], и процесс гидрирования жирных кислот, осуществляющийся при давлении около 30 МПа и температуре 260-300 °С [9-11].

Начиная с 30-х гг XX века, интенсивно ведутся исследования по поиску наиболее оптимального гетерогенного катализатора гидрирования карбоксильной группы карбоновых кислот и их производных [12-15]. Пионером в данной области стал Адкинс [13, 14], который использовал оксиды хрома и цинка в качестве катализаторов. Высокая токсичность катализаторов привела к тому, что в 70-х гг XX века было предложено использовать смесь оксидов цинка и алюминия, или кадмия и алюминия [15, 16]. В 2000-х гг исследователи предложили использовать в качестве катализаторов гидрирования металлы VIII группы нанесенных на различные подложки (оксиды алюминия, кремния, титана) [17-23]. Так, применение нашли рутениевые катализаторы, промотированные оловом, Pt/TiO₂ и Pt-Re/TiO₂ [23-27]. Основной проблемой изученных катализаторов остается низкий выход целевого продукта. Ранее нами [28, 29] было показано, что благородные металлы, нанесенные на матрицу сверхсшитого полистирола, обладают высокой каталитической активностью в гидрировании стеариновой кислоты и позволяют получать выход стеарилового спирта до 99%. Целью настоящей работы является изучение влияния температуры, парциального давления водорода, концентрации субстрата, скорости

перемешивания на скорость процесса гидрирования карбоксильной группы стеариновой кислоты.

Экспериментальная часть

В данной работе проводилось кинетическое исследование селективного восстановления карбоксильной группы стеариновой кислоты (Реахим, Россия, 98%), выбранной в качестве модельного соединения. Процесс гидрирования осуществлялся в реакторной системе серии Parr 5000 Multiple (Parr Instrument, США), оснащенной магнитной мешалкой. В качестве растворителя использовался н-гексан (Купавна Реактив, Россия, х.ч.). В качестве катализатора по результатам предыдущих исследований [28, 29] был выбран 1%Pd/MN-270. Реакция проводилась при следующих условиях: температура – 100-200 °С, парциальное давление водорода – 1.0-4.0 МПа, концентрация стеариновой кислоты в гексане – 0.2 моль/л, масса катализатора – 0.05 г. Анализ жидкой фазы проводится методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMSQP2010S (SHIMADZU, Япония). Время анализа составляет 22 минуты. Анализ проводится при следующих условиях: начальная температура колонки 150 °С выдерживается в течение 5 минут, затем температура повышается до 210 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин и выдерживается в течение 5 минут; температура инжектора – 280 °С; сплит автоматический; газ-носитель – гелий; давление газа-носителя – 53.6 кПа; скорость потока – 81.5 мл/мин; хроматографическая колонка HP-1: L = 100 м; d = 0.5 мм; толщина слоя 0.5 мкм; температура источника ионов – 260 °С; режим сканирования от 10 до 800 m/z; скорость сканирования 1666; ионизация электронным ударом.

Обсуждение результатов

В гетерогенном катализе важную роль играет проведение процесса в кинетическом режиме, поэтому для устранения внешне- и внутридиффузионных торможений в процессе гидрирования карбоксильной группы стеариновой кислоты было изучено влияние скорости перемешивания и размера гранул катализатора на скорость расходования субстрата. При изучении влияния размера гранул катализатора на приведенную скорость расходования стеариновой кислоты при 30% (1) конверсии использовались фракции катализатора с диаметром 60 – 200 мкм (Рис. 1а).

$$W_{30} = \frac{n_{СК}}{n_{Me} \cdot \tau} \quad (1)$$

где $n_{СК}$ = количество израсходованной стеариновой кислоты, n_{Me} – количество металла-катализатора, τ – время при 30% конверсии.

Было выявлено, что при уменьшении диаметра гранул катализатора скорость расходования субстрата растет линейно, достигая максимального значения для фракций менее 80 $\mu\text{м}$, что указывает на устранение внутридиффузионного торможения при заданных условиях.

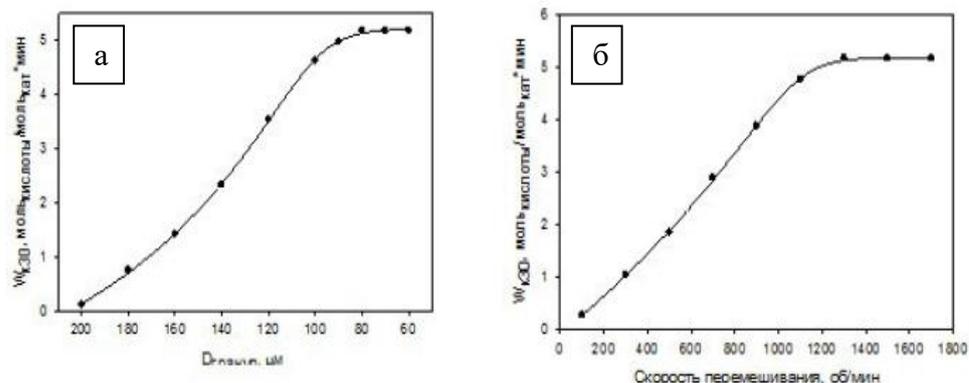


Рис. 1. Влияние размера гранул катализатора и скорости перемешивания на процесс гидрирования стеариновой кислоты в присутствии 1%Pd/MN-270

Влияние скорости перемешивания оценивалось как зависимость приведенной скорости расходования стеариновой кислоты при 30% конверсии от количества оборотов магнитной мешалки, варьируемой от 100 до 1700 об/мин (Рис. 1б). Анализ зависимости показывает, что влияние внешнего массопереноса исключается при скорости перемешивания 1300 об/мин.

Изучение влияния температуры проводилось в диапазоне от 100 до 200 $^{\circ}\text{C}$. Было выявлено, что с ростом температуры закономерно растет скорость расходования стеариновой кислоты (Рис. 2а). Данные хорошо согласуются с законом Вант-Гоффа для каталитических реакций. Анализ влияния температуры на скорость расходования субстрата позволил рассчитать кажущуюся энергию активации процесса с использованием катализатора 1%Pd/MN-270. Величина кажущейся энергии активации составила 75 кДж/моль. Для сравнения, по литературным данным кажущаяся энергия активации гидрирования стеариновой кислоты с использованием промышленного палладиевого катализатора нанесенного на активированный уголь составляет 105 кДж/моль [30]. Анализ зависимости выхода стеарилового спирта от

температуры (Рис. 2б) показал явный максимум при 150 °С. При низких температурах (100-130 °С) выход целевого продукта был ниже за счет образования значительного количества стеаринового альдегида. Увеличение температуры выше 150 °С приводит к образованию большего количества н-октадекана (продукта "перегидрирования"). Полученное оптимальное значение температуры на порядок ниже, чем в промышленных процессах гидрирования [8, 11].

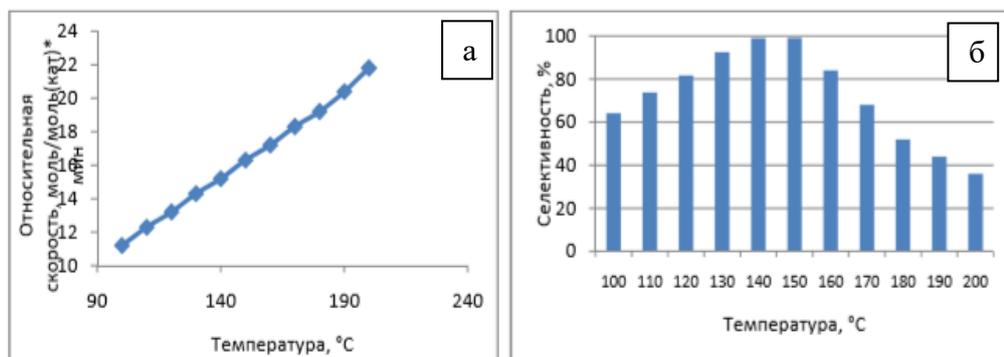


Рис. 2. Влияние температуры на процесс гидрирования стеариновой кислоты в присутствии 1%Pd/MN-270

Изучение влияния парциального давления водорода на процесс гидрирования стеариновой кислоты проводилось в диапазоне 1-5 МПа. Анализ результатов исследования (Рис. 3) показал, что наиболее оптимальным является давление водорода, равное 3 МПа. В этом случае достигается максимальный выход стеарилового спирта (Рис. 3б). Снижение парциального давления водорода сдвигает селективность к образованию стеаринового альдегида. Увеличение давления приводит к образованию большого количества октадекана - продукта "перегидрирования" стеариновой кислоты. Необходимо отметить, что увеличение давления водорода от 1 до 3.5 МПа приводит к росту скорости конверсии стеариновой кислоты (Рис. 3а), так как с повышением давления увеличивается растворимость газообразного водорода в растворителе, а следовательно, увеличивается доступность активных центров катализаторов для молекул водорода. при давлении водорода выше 3.5 МПа скорость конверсии субстрата перестает зависеть от давления, что объясняется насыщением жидкой фазы и активных центров катализатора молекулами водорода.

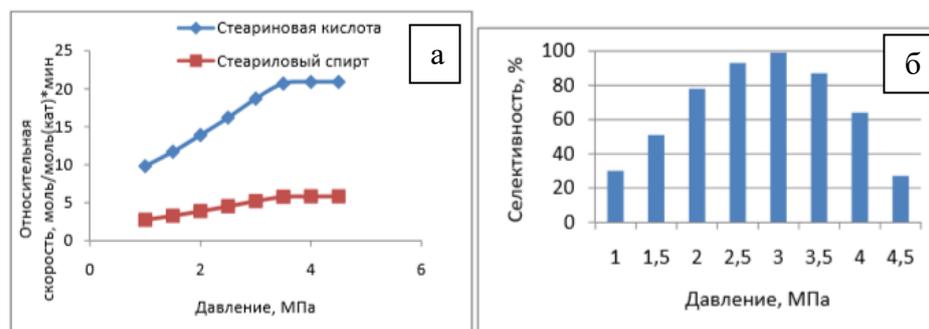


Рис. 3. Влияние давления водорода на процесс гидрирования стеариновой кислоты в присутствии 1%Pd/MN-270

Полученные данные по влиянию парциального давления водорода на скорость гидрирования стеариновой кислоты позволили рассчитать кажущийся порядок реакции гидрирования по водороду, который оказался равен 0. Полученное значение объясняется большим избытком водорода по сравнению с исследуемым субстратом, следовательно, концентрацию водорода можно считать постоянной.

Было проведено исследование влияния концентрации субстрата (мольного соотношения субстрат/катализатор) на скорость процесса гидрирования стеариновой кислоты и выход целевого продукта - стеарилового спирта. Увеличение концентрации стеариновой кислоты до 0.5 моль/л приводит к закономерному увеличению скорости процесса гидрирования. Однако, при концентрации выше 0.5 моль/л скорость реакции снижается, что указывает на насыщение активных центров катализатора молекулами субстрата и внутридиффузионное торможение (Рис. 4а).

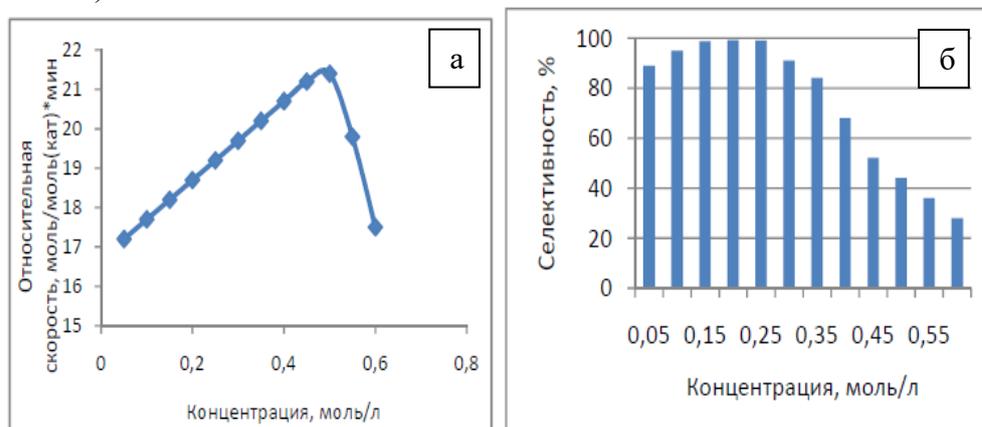


Рис. 4. Влияние концентрации субстрата на процесс гидрирования стеариновой кислоты в присутствии 1%Pd/MN-270

Наибольший выход стеарилового спирта был получен при концентрации стеариновой кислоты, равной 0.2 моль/л (Рис. 4б). Увеличение концентрации приводит к сдвигу селективности в сторону образования стеаринового альдегида, а уменьшение - в сторону образования октадекана. На основе полученных данных был рассчитан порядок реакции гидрирования по стеариновой кислоте. Рассчитанное значение порядка реакции составило 1.

Было проведено исследование стабильности работы палладиевого катализатора при многократном применении. Анализ результатов показал, что при многократном применении каталитической системы 1%Pd/MN-270 степень конверсии стеариновой кислоты не изменяется, а выход стеарилового спирта незначительно увеличивается.

Таблица 1.
Результаты многократного применения катализатора 1%Pd/MN-270 в гидрировании стеариновой кислоты

Цикл	W_{30} , моль кислоты/(моль кат·мин)	Конверсия стеариновой кислоты, %	Селективность по стеариловому спирту, %
1	18.73	100.0	99.1
2	18.73	100.0	99.2
3	18.73	100.0	99.2
4	18.73	100.0	99.3
5...	18.73	100.0	99.3
10...	18.73	100.0	99.3
15...	18.73	100.0	99.3
20	18.73	100.0	99.3

Таким образом, выбранный катализатор остается стабильным в течение как минимум двадцати повторных циклов. Незначительное увеличение выхода стеарилового спирта может быть связано с гидрированием стеаринового альдегида, адсорбированного в порах полимерной матрицы катализаторов.

Заключение

Изучение кинетики процесса гидрирования стеариновой кислоты проводилось с использованием катализатора 1%Pd/MN-270. На основании данных по влиянию температуры на скорость процесса гидрирования была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса, которая составила 75 кДж/моль. Полученные данные по влиянию парциального давления водорода на скорость гидрирования

стеариновой кислоты позволили рассчитать кажущийся порядок реакции гидрирования по водороду, который оказался близким к 0. Полученное значение объясняется большим избытком водорода по сравнению с исследуемым субстратом. На основе данных, полученных при изучении влияния концентрации субстрата на процесс гидрирования стеариновой кислоты, был рассчитан порядок реакции гидрирования по стеариновой кислоте, значение которого составило 1. На основе данных, полученных при изучении кинетики процесса гидрирования, была рассчитана начальная скорость процесса и удельная скорость расходования стеариновой кислоты при 30% конверсии субстрата, которые составили 25.8 1/мин и 19.3 моль субстрата/моль катализатора · мин, соответственно.

Список литературы

1. Manyar H.G., Paun C., Pilus R., Rooney D.W., Thompson J.M., Hardacre Ch. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 6279–6281.
2. Kluson P., Cervený L. // *Chem. Listy.* 1997. V. 91. P. 100-104.
3. Maki P., Hajek J., Salmi T., Murzin D. // *Appl. Catal. A: General.* 2005. V. 292. P. 1-49.
4. Beckman H.J. // *JAOCS.* 1983. V 60. No 2. P. 234A-242A.
5. Egan R., Earl G.W., Ackerman J. // *JAOCS.* 1984. V.61. P.324-329.
6. Monick J.A. // *JAOCS.* 1979. V.56. P.853-860A.
7. Santacesaria E., Ambrosio M., Sorrentino A., Tesser R. // *Catalysis Today.* 2003. V 79–80. P. 59–65.
8. Hoelderich W. F. // *Catalysis Today.* 2000. V 62. P. 115–130.
9. Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J. // *VCH, Germany.* 1997. 2801 p.
10. *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Electronic release.* Wiley-VCH. Germany, 2002.
11. Voeste T., Buchold H. // *JAOCS.* 1984. V.61. P. 350-352.
12. Ponec V. // *Appl. Catal. A: General.* 1997. V.149. P. 27-48.
13. Adkins H., Sauer J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. P. 1-3.
14. Adkins H., Burgoyne E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. No. 1. P. 2626-2629.
15. Demmering G., Heck S., Kubersky H.P. // Патент США №: US5399792 A. Дата публикации: 21-3-1995.
16. Wiczorek F., Konetzke G., Seifert E. // Патент США №: US6187974. Дата публикации: 13-2-2001.
17. Rittmeister W., Rutzen H., Holthausen D. // Патент США №: US3729520. Дата публикации: 24-4-1973.
18. Demmering G. // Патент США №: US6683225. Дата публикации: 27-06-2004.
19. Mendes M.J. // *Appl. Catal. A: General.* 2003. V. 241. P. 155-165.
20. Narayanan S. // *Bull. Catal. Soc. India.* 2003. V. 2. P. 107-121.
21. Singh U., Vannice M. // *Appl. Catal. A: General.* 2001. V. 1 213. P. 1–24.

22. Maki P., Hajek J., Salmi T., Murzin D. // Appl. Catal A: General. 2005. V 292. P. 1-49.
23. Narasimhan C.S., Deshpande V.M., Ramnarayan K. // J. Catal. 1990. V. 121. P. 174-182.
24. Narasimhan C.S., Deshpande V.M., Ramnarayan K. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. P. 1110-1112.
25. Mizukami F. // JAOCS. 1992. V. 69. P. 410-416.
26. Mizukami F. // JAOCS. 1994. V. 71. P. 501-506.
27. Mendes M.J., Santos O.A., Jordao E., Silva A.M. // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 217. P. 253-262.
28. Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Молчанов В.П., Быков А.В., Сидоров А.И., Сульман Э.М. // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 3. С. 33-40.
29. Stepacheva A., Sulman E., Lugovoy Y., Sidorov A., Matveeva V. // AIP Conference Proceedings. 2018. 2022. 020009.
30. Perez-Cadenas A.F., Zieverink M.M.P., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Carbon. 2006. V. 44. P. 173-176.

Об авторах:

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – магистрант 2 курса ТвГТУ, e-mail: monzharenko.rita@yandex.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ТвГТУ, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ТвГТУ, e-mail: sulman@online.tver.ru

KINETIC STUDY OF CARBOXYLIC GROUP HYDROGENATION OF FATTY ACIDS

M.A. Monzharenko, A.A. Stepacheva, E.M. Sulman

Tver State Technical University, Tver

This work is devoted to the kinetic study of the selective reduction of carboxylic groups of stearic acid chosen as a model compound in order to obtain stearyl alcohol. 1%Pd/MN-270 palladium deposited on the polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene by hydrothermal method was chosen as a catalyst. The study of the influence of temperature, hydrogen partial pressure, substrate concentration, mixing rate on the hydrogenation reaction rate and the selectivity of the formation of target product was performed.

Keywords: *fatty acids, hydrogenation, fatty alcohols, palladium, hypercrosslinker polystyrene.*