УДК 628.349.08

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

SOLVENT EFFECT ON THE PROCESS OF FATTY ALCOHOL PRODUCTION

©Степачева А. А.
канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru
©Stepacheva A.
Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru
©Мигунова Е. С.
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru
©Migunova E.
Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru
©Сульман Э. М.
д–р хим. наук, Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru
©Sulman E.
Dr. habil., Tver State Technical University
Tver, Russia, sulman@online.tver.ru

Аннотация. В данной работе проведено исследование влияния растворителей на процесс гидрирования карбоксильной группы жирных кислот для получения жирных спиртов. В результате проведенного исследования было найдено, что использование гексана и толуола в качестве растворителей позволяет получить стеариловый спирт с выходом 98% и 99% соответственно при 100% конверсии субстрата. Циклогексан обеспечивает высокую конверсию субстрата, однако выход целевого продукта в этом случае был низкий вследствие протекания реакции перегидрирования с образованием углеводорода. Додекан в связи с высокой вязкостью позволяет достичь довольно высокой селективности по целевому продукту, однако конверсия субстрата в этом случае не превышает 80%.

Abstract. In current work the investigation of the influence of solvents on fatty acid carboxylic group hydrogenation was carried out to produce fatty alcohols with a high yield. As the result it was found that the use of hexane and toluene allows obtaining stearyl alcohol from stearic acid with the yield 98% and 99% respectively. Cyclohexane allows reaching of high substrate conversion but rather low selectivity due to the behavior of rehydrogenation reaction with the formation of hydrocarbon. Dodecane due to its high viscosity allows reaching of rather high selectivity; however substrate conversion in this case does not exceed 80%.

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

Keywords: fatty acid, fatty alcohol, hydrogenation, catalysis, solvents.

Одной из основных задач химической и нефтехимической промышленности является получение ценных химических реагентов, в число которых входят жирные спирты с числом

углеродных атомов C_6–C_{20} [1]. Эти спирты широко используются в качестве растворителей, экстрагентов, лубрикантов в фармацевтической, косметической и парфюмерной промышленностях. Коммерческая ценность жирных спиртов заключается в большом количестве реакций гидроксильной группы [2]. Жирные спирты являются полупродуктами различных химикатов. Только 5% производимых жирных спиртов используется непосредственно, тогда как 95% их применяется в виде производных (сульфатных и фосфатных эфиров, восков и т. д.) [2]. На сегодняшний день жирные спирты, в основном, производит нефтехимическая промышленность путем окисления углеводородов [3].

Одним из альтернативных способов получения высших спиртов с числом углеродных атомов C_{12}–C_{22} является переработка натурального сырья. Триглицериды — это компоненты биомассы, которые, благодаря своему составу, могут использоваться в качестве источника большого числа реагентов. Так для производства спиртов C_{12}–C_{14} используют кокосовое и пальмоядровое масло. Пальмовое, соевое и таловое масло служит источником спиртов C_{16}–C_{18}. Рапсовое масло богато эруковой кислотой и позволяет получать спирты с числом атомов углерода 20–22. Бифункциональные спирты могут быть получены из касторового масла [1].

В последнее десятилетие проведено множество исследований, направленных на разработку технологии селективного гидрирования карбоксильных групп жирных кислот и их производных в присутствии гетерогенных катализаторов. Наиболее эффективными оказались катализаторы на основе металлов VIII группы Периодической таблицы, нанесенные на различные подложки: например, Ru–Sn/Al_2O_3 [4], Ni–Sn/SnO_2 [5], Re–Os/C [6], Pd/TMPEGP [7], Pt/TiO_2 [8], Ru/TiO_2 [9].

Гетерогенное гидрирование жирных кислот и их производных, как правило, проводят при высоком давлении водорода и высоком соотношении водород–субстрат в связи с низкой растворимостью водорода в жидкой фазе. Поэтому выбор эффективного растворителя является одной из основных задач. В процессе гидрирования наиболее часто используются следующие растворители: толуол [7], гексан [10], тетрадекан [9], додекан [8].

Данная работа посвящена изучению влияния растворителей на конверсию стеариновой кислоты в стеариловый спирт в присутствии палладийсодержащего катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС).

Экспериментальная часть

Гидрирование стеариновой кислоты (98%, ХимМедСервис, РФ) проводилось в стальном шестиячеечном реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). Объем ячейки реактора составляет 50 мл. Реакция проводилась при следующих условиях: температура −150 °C, давление водорода — 3 МПа, масса катализатора — 0,1 г, начальная концентрация стеариновой кислоты — 1 моль/л. 1%-Pd/СПС, синтезированный методом пропитки по влагоемкости [11] полимерной матрицы СПС марки MN–270 (Purolite Inc, Великобритания), использовался в качестве катализатора. В процессе использовались следующие растворители: гексан, циклогексан, толуол, додекан.

Анализ жидкой фазы проводился методом газовой хроматографии масс–спектрометрии с использованием газового хроматографа GC–2010 и масс–спектрометра GCMS–QP2010S (SHIMADZU, Япония). Время анализа составляло 22 минуты. Анализ проводился при следующих условиях: начальная температура колонки 150 °C выдерживалась в течение 5 минут, затем температура повышалась до 210 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин и выдерживалась в течение 5 минут; температура инжектора −280 °C; 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 °C; режим сканирования от 10 до 800 m/z; скорость сканирования 1666; ионизация электронным ударом.

Гидрирование стеариновой кислоты проводилось как без катализатора, так и в присутствии 1%-Pd/СПС. Общая продолжительность каждого эксперимента составляла

3 часа. Сравнение состава жидкой фазы для различных растворителей в каталитическом и некаталитическом процессе представлено в Таблице.

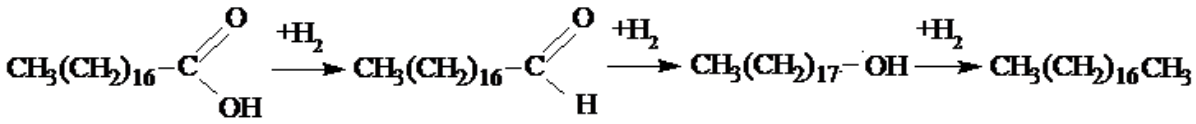
Таблица.

СРАВНЕНИЕ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Растворитель	*Некаталитический процесс*				*В присутствии 1%-Pd/СПС*			
	Стеариновая кислота, %	*Стеариновый альдегид, %*	*Стеариловый спирт, %*	*Октадекан, %*	*Стеариновая кислота, %*	*Стеариновый альдегид, %*	*Стеариловый спирт, %*	*Октадекан, %*
Гексан	—	71,84	25,05	3,11	—	—	97,82	2,18
Циклогексан	—	78,37	11,22	10,41	—	—	78,53	21,47
Толуол	—	76,74	16,83	6,49	—	—	99,13	0,87
Додекан	12,42	76,21	8,74	2,63	5,67	4,52	72,13	17,68

При проведении реакции без катализатора основным продуктом являлся стеариновый альдегид, образовавшийся в результате неполного восстановления карбоксильной группы стеариновой кислоты. Присутствие катализатора позволяет увеличить скорость образования стеарилового спирта, а, следовательно, его выход более чем в четыре раза. В обоих случаях, при использовании в качестве растворителя додекана наблюдалось снижение конверсии субстрата, что можно объяснить более высокой вязкостью додекана по сравнению с другими растворителями. В то же время циклогексан обеспечивает более низкую селективность к стеариловому спирту за счет образования большого количества углеводорода. Это может быть объяснено тем, что циклогексан имеет низкую температуру кипения по сравнению с толуолом. Однако, несмотря на то, что гексан среди используемых растворителей имеет низшую температуру кипения, в случае его использования не было получено большого количества октадекана, что может быть связано с близостью условий реакции к критической точке гексана.

Основываясь на анализе жидкой фазы, можно предположить следующий путь протекания процесса гидрирования стеариновой кислоты:



Причем при некаталитическом гидрировании в основном протекает первая стадия, а в присутствии катализатора — вторая.

Заключение

На основании экспериментов по гидрированию карбоксильной группы стеариновой кислоты было найдено, что использование гексана и толуола в качестве растворителей позволяет получить стеариловый спирт с выходом 98% и 99% соответственно при 100% конверсии субстрата.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 16–08–00041).

Список литературы: / Reference:

1. Mudge S. M. Fatty Alcohols — a review of their natural synthesis and environmental distribution. Royal Society of Chemistry, Cambridge. UK, 2008, 152 p.

2. Noweck K., Lurgi A. G. Fatty Alcohols. Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 2012, v. 14, pp.117–141.

3. Rios L. A., Restrepo G. M., Valencia S. H., Franco A. C., Echeverri D. A. Z. La hidrogenacion selectiva de aceites naturales a traves de catalizadores heterogeneos. Scientia et Technica Año XII, 2006, v. 31, pp. 221–226.

4. Toba M., Tanaka S., Niwa S., Mizukami F., Koppány Z. Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al_2O_3 catalysts. Applied Catalysis A: General, 1999, v. 189, pp. 243–250.

5. Castro–Grijalba A., Urresta J., Ramirez A., Barrault J. Preparation and characterization of catalysts based on cassiterite (SnO_2) and its application in hydrogenation of methyl esters. J. Argent. Chem. Soc, 2011, v. 98, pp. 48–59.

6. Yoshino K., Kajiwara Y., Takashi N., Inamoto Y., Tsuj J. Hydrogenation of Carboxylic Acids by Rhenium–Osmium Bimetallic Catalyst. JAOCS, 1990, v. 67 (1), pp. 21–24.

7. Liu S., Xie C., Jiang R., Yu S., Liu F. Hydrogenation of biodiesel using thermoregulated phase–transfer catalyst for production of fatty alcohols. Bioresource Technology, 2010, v. 101, pp. 6278–6280.

8. Manyar H. G., Paun C., Pilus R., Rooney D. W., Thompson J. M., Hardacre C. Highly Selective and Efficient Hydrogenation of Fatty acids to Alcohols using Pt supported over TiO_2 catalysts. Chemical Communications, 2010, v. 46, pp. 6279–6281.

9. Mendes M. J., Santos O. A. A., Jordão E., Silva A. M. Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts. Applied Catalysis A: General, 2001, v. 217, pp. 253–262.

10. He L., Cheng H., Liang G., Yu Y., Zhao F. Effect of structure of CuO/ZnO/Al_2O_3 composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester. Applied Catalysis A: General, 2013, v. 452, pp. 88–92.

11. Stepacheva A. A., Nikoshvili L. Zh., Sulman E. M., Matveeva V. G. Hydrodeoxygenation of stearic acid for the production of "green" diesel. Green Process and Synthesis, 2014, v. 3, pp. 441–446.

Работа поступила в редакцию 19.10.2016 г.

Принята к публикации 21.10.2016 г.