



# ПОЛУЧЕНИЕ СТЕАРИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ В СРЕДЕ НЕПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Симанова А.Ю., Степачёва А.А.

Тверской государственный технический университет

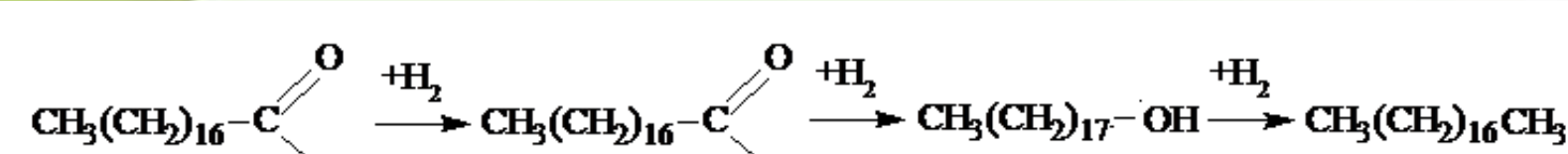
a.a.stepacheva@mail.ru

## Жирные спирты

используются



В последние десятилетия растет интерес исследователей к производству жирных спиртов с числом атомов углерода 10-18. Эти спирты являются полупродуктами широкого спектра химической промышленности. В Европе только 5% жирных спиртов используются непосредственно, а 95% используются в качестве производных. Амфифильный характер таких молекул определяет их использование в качестве поверхностно-активных веществ и смазочных материалов. Другие способы использования жирных спиртов - косметика, ароматизаторы, эмульгаторы и т. д. Кроме того, жирные спирты могут использоваться в качестве биотоплива. В настоящее время жирные кислоты обычно получают путем гидрирования жирных кислот и альдегидов в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой группы, то есть Pd, Pt, Ru. В качестве растворителей в процессе гидрирования используют различные углеводороды, такие как толуол, гексан, тетрадекан, додекан.



GC-2010 chromatograph and GCMS-QP2010S mass spectrometer

### Субстрат

✓ Стеариновая кислота

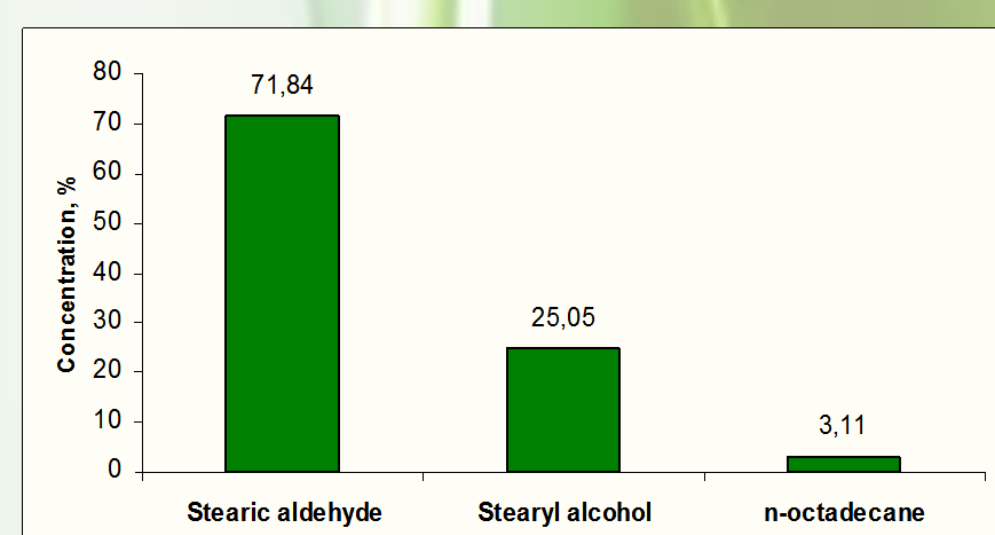
### Растворители

✓ Гексан.  
✓ Циклогексан.  
✓ Толуол.  
✓ Додекан

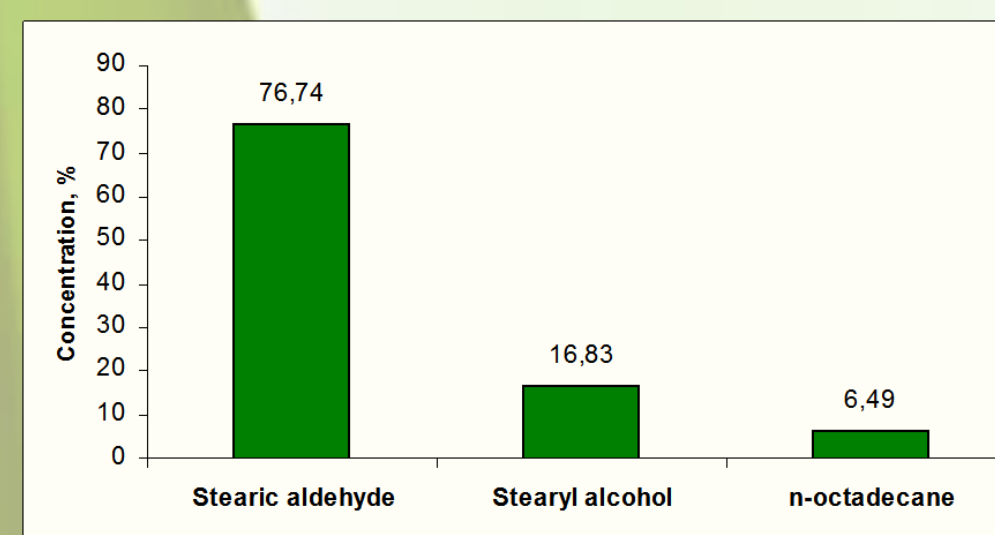
### Катализаторы

✓ Pd/СПС  
✓ Pt/СПС  
✓ Ru/СПС

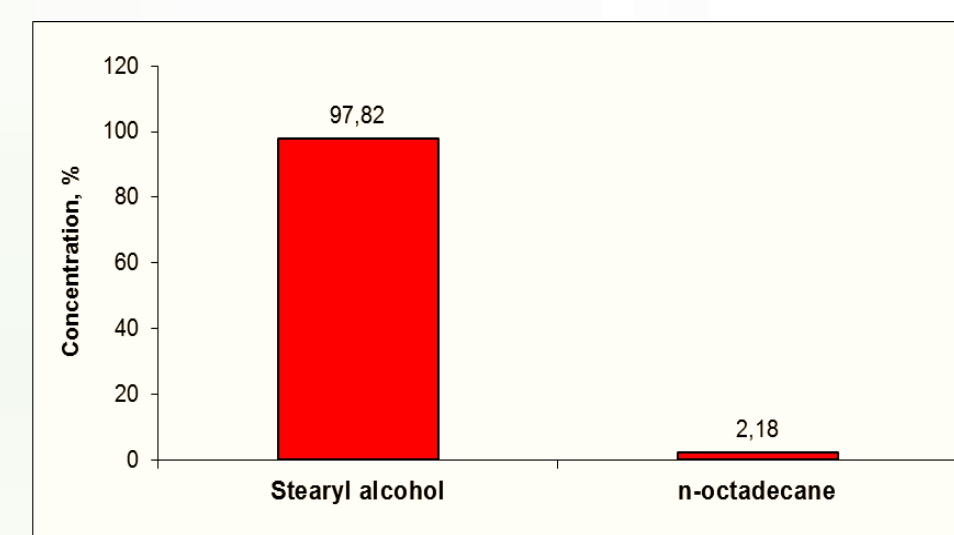
Температура – 150 °С.  
Давление водорода – 3 МПа  
Масса катализатора – 0.1 г.  
Концентрация кислоты – 1 моль/л.



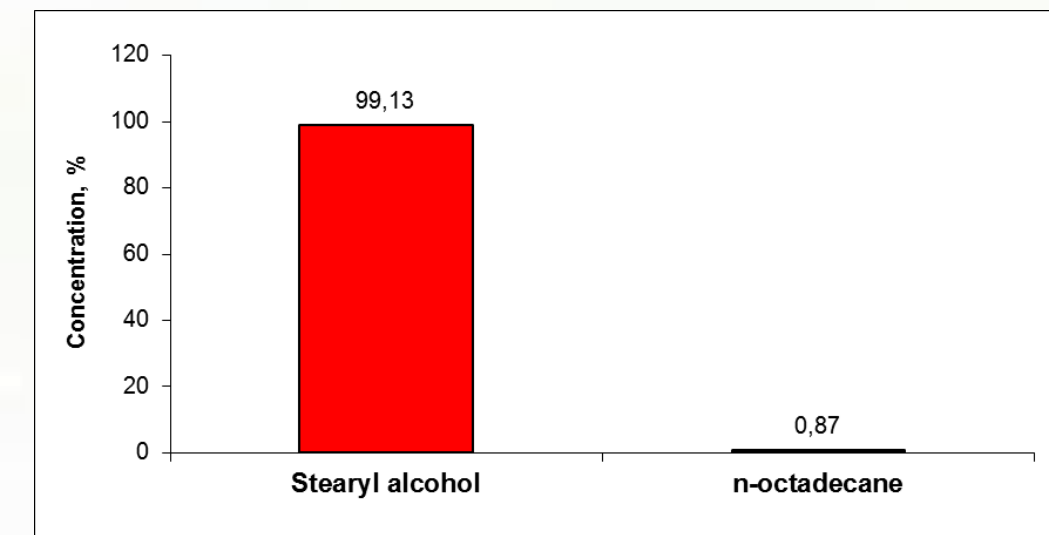
**Hexane**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 25.1%



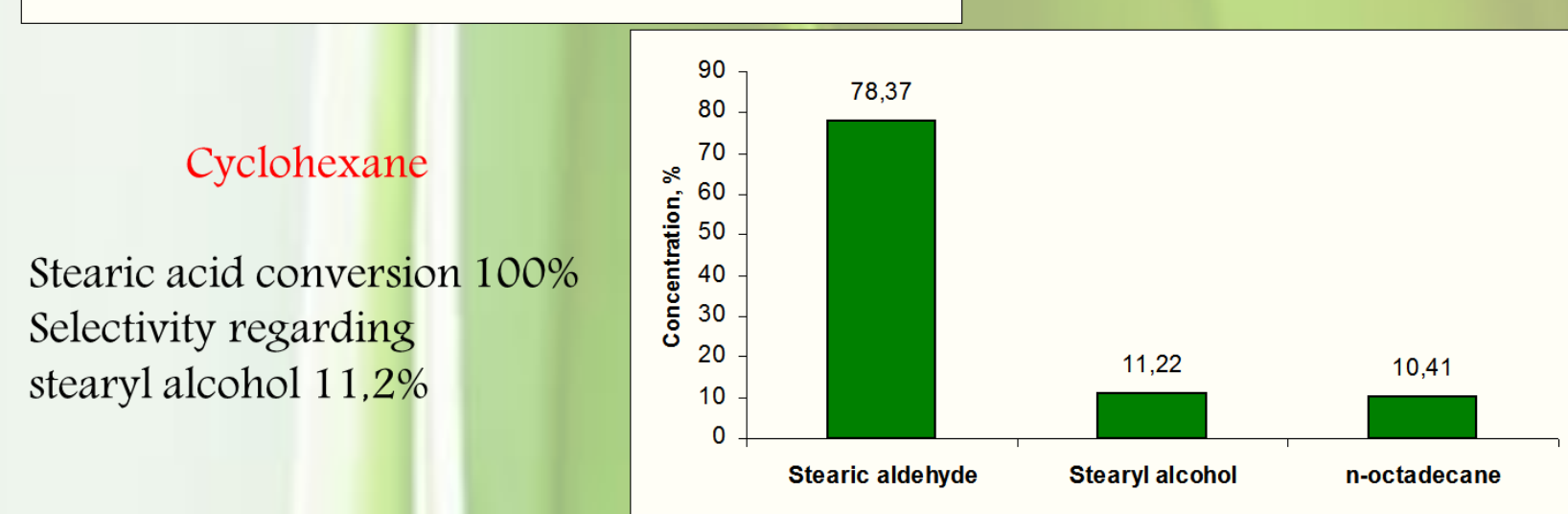
**Toluene**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 16.8%



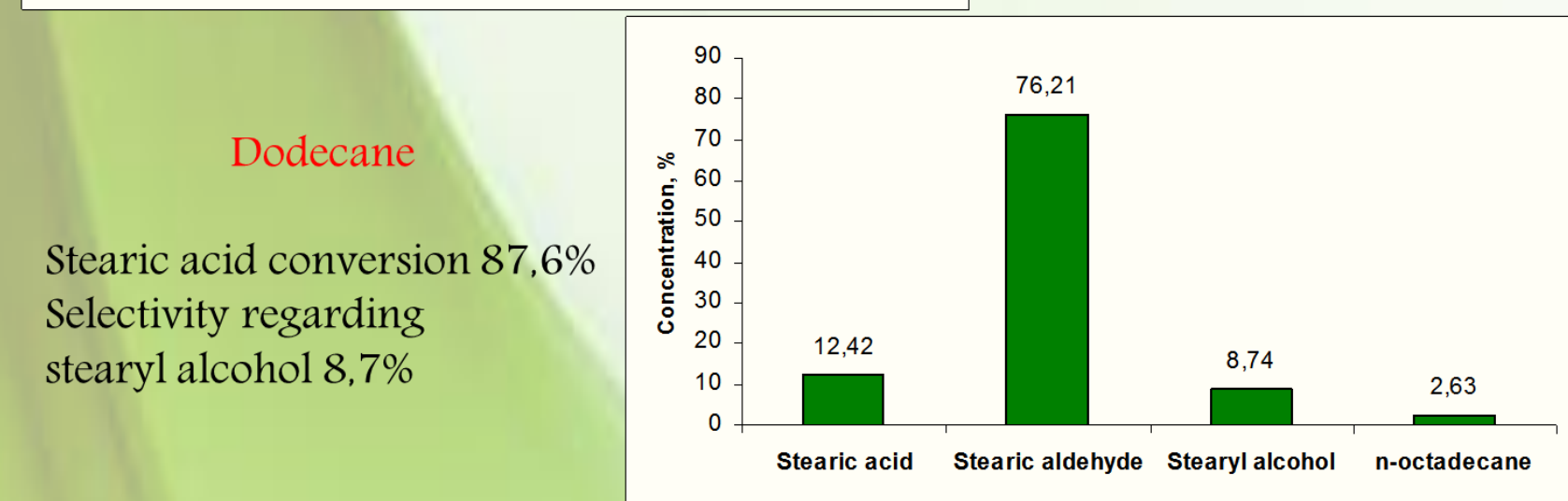
**Hexane**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 97.8%



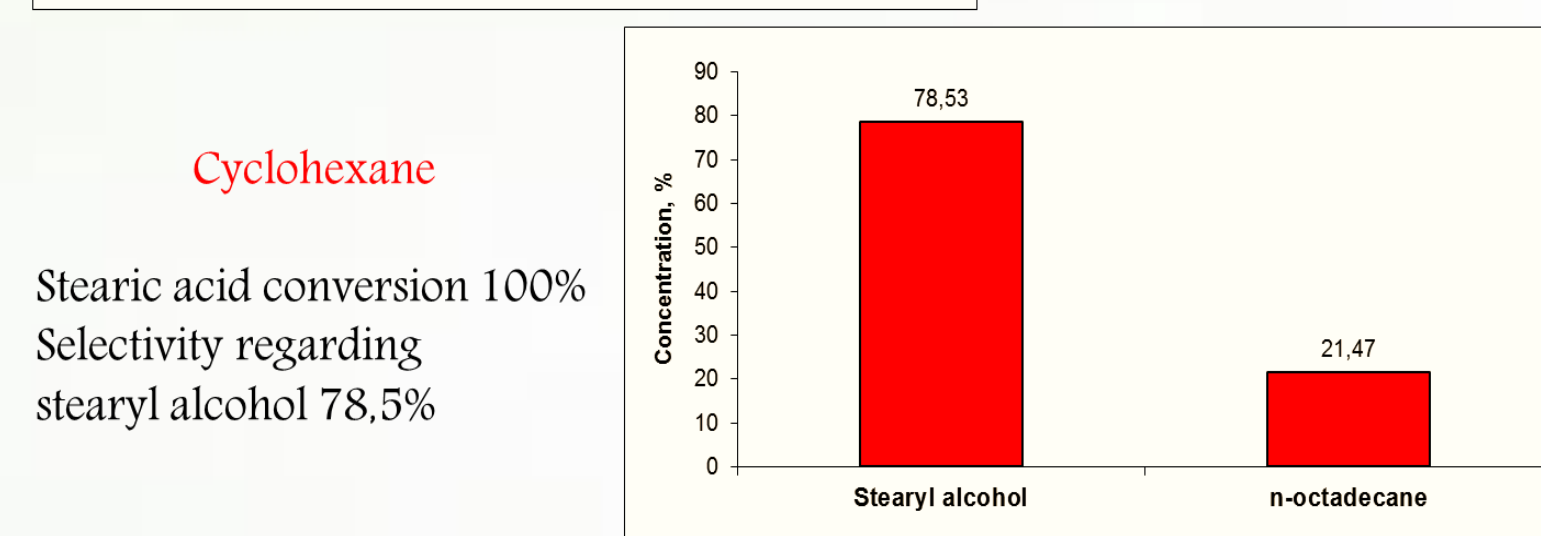
**Toluene**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 99.1%



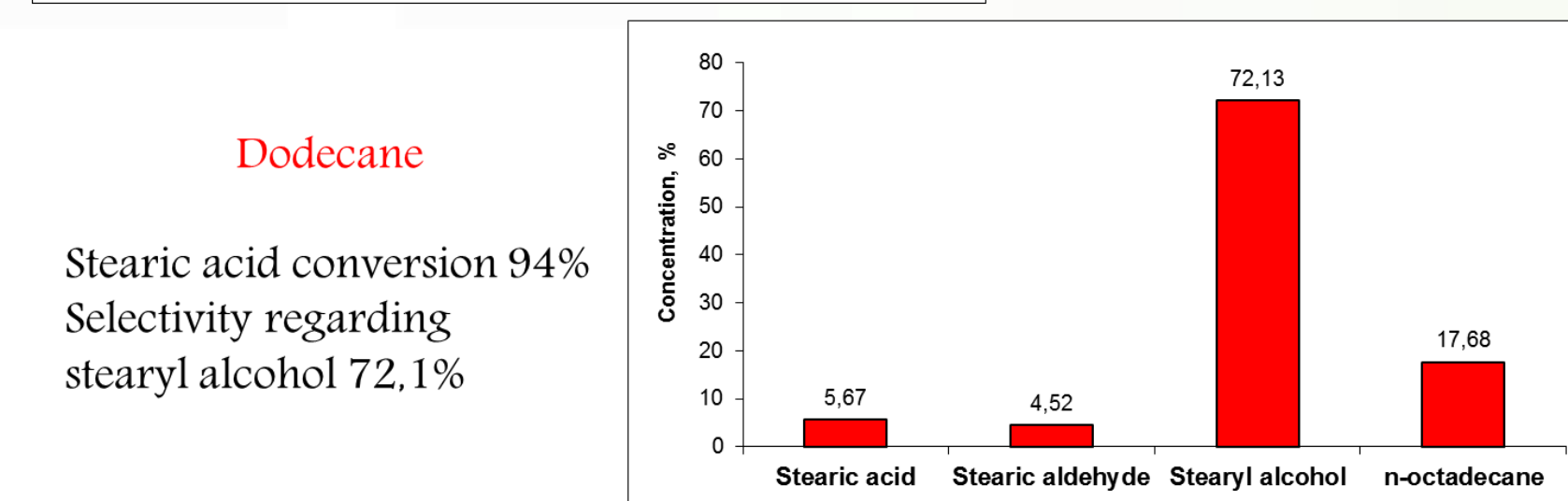
**Cyclohexane**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 11.2%



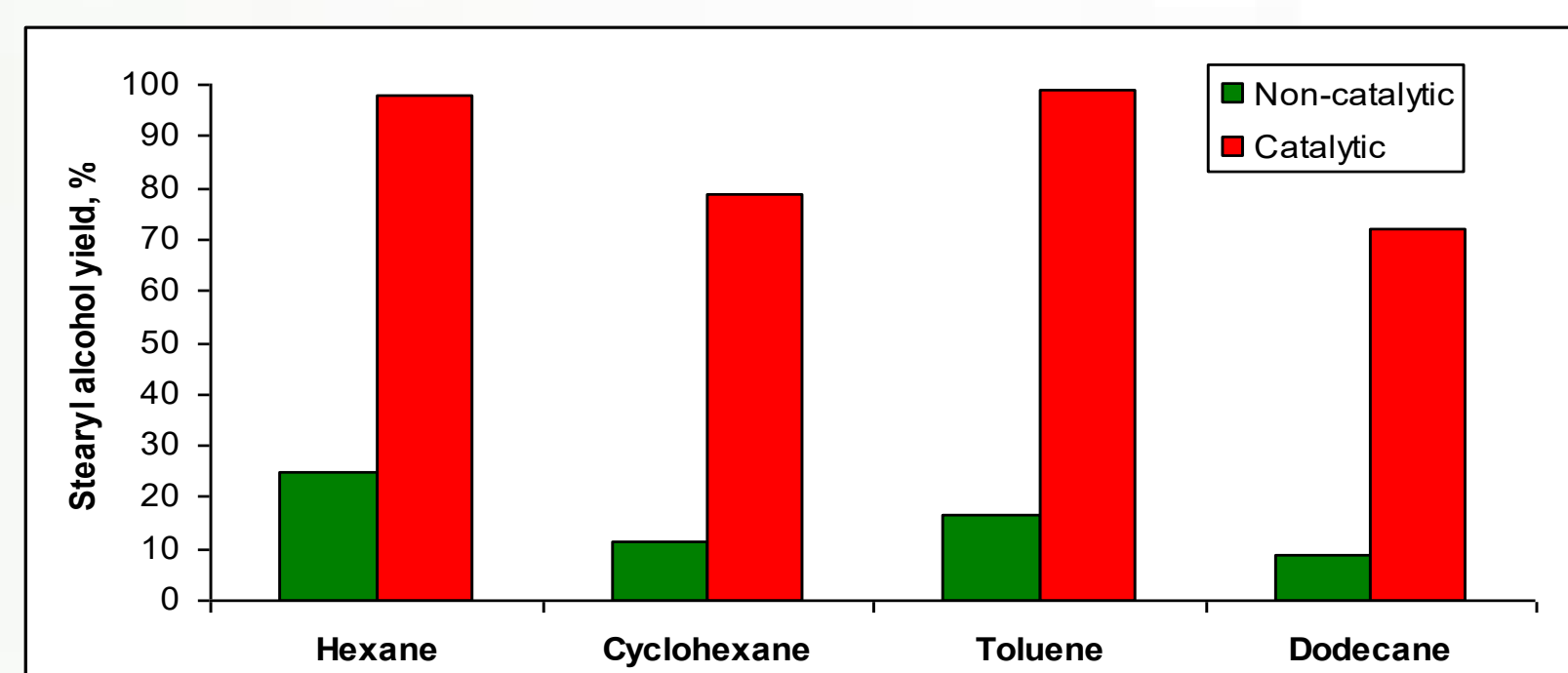
**Dodecane**  
Stearic acid conversion 87.6%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 8.7%



**Cyclohexane**  
Stearic acid conversion 100%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 78.5%

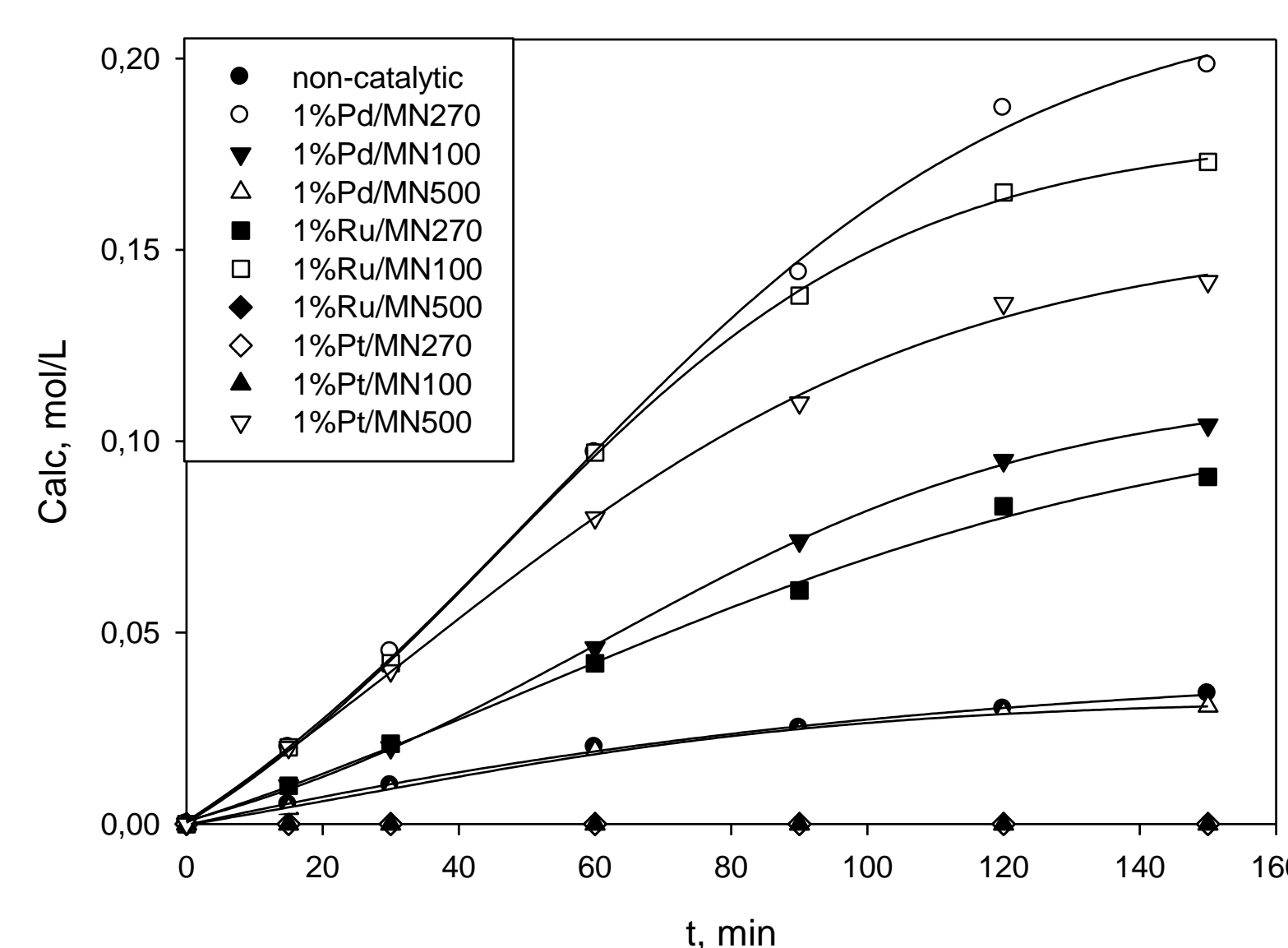
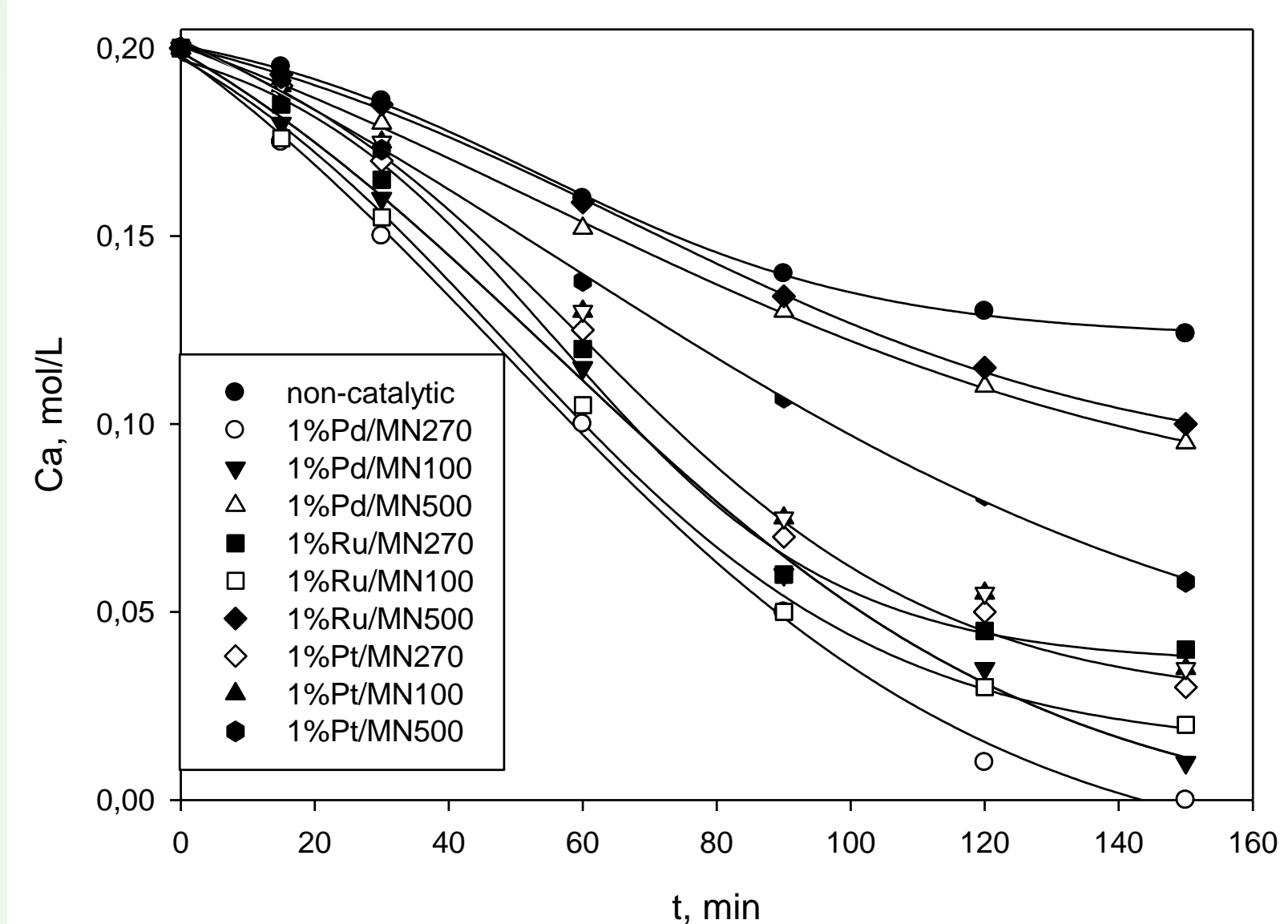


**Dodecane**  
Stearic acid conversion 94%  
Selectivity regarding stearyl alcohol 72.1%



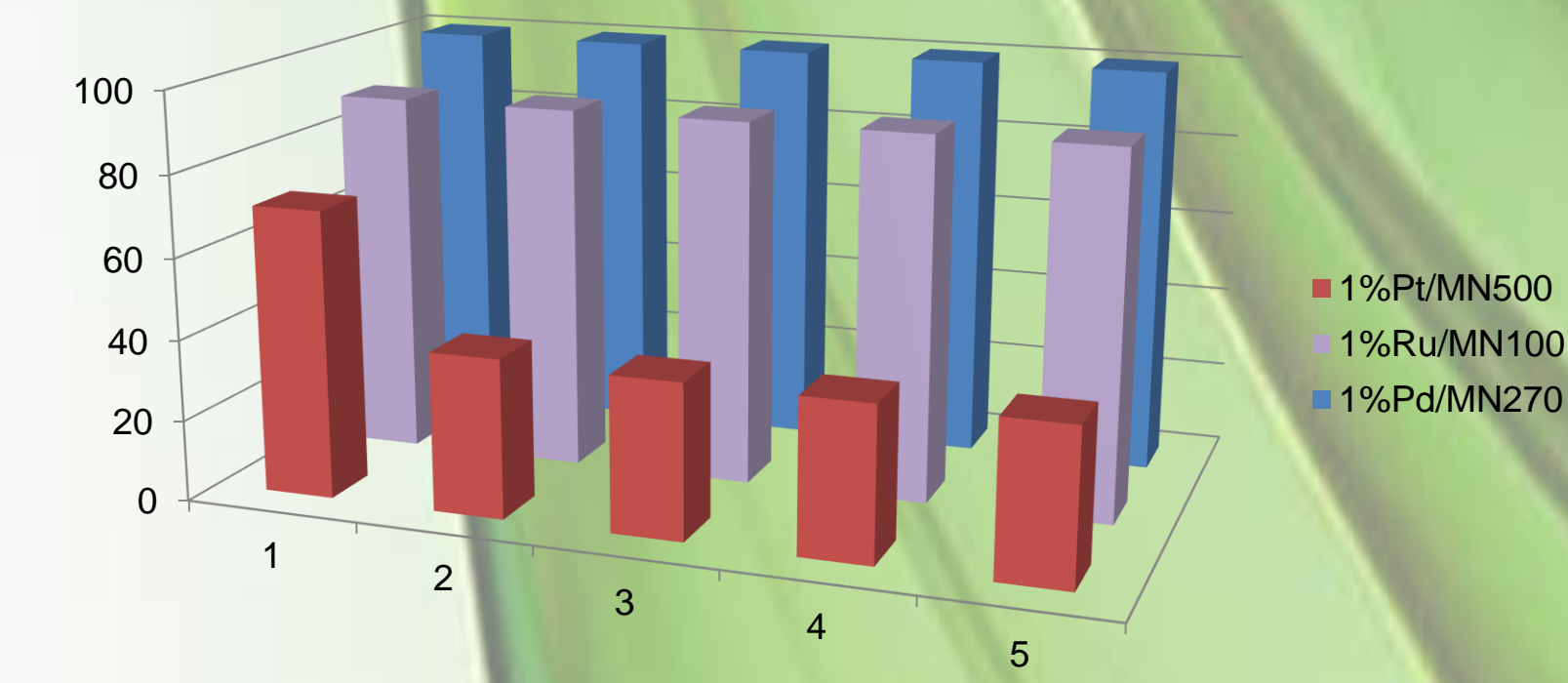
Присутствие катализатора увеличивает скорость образования стеарилового спирта и, следовательно, его выход более чем в 4 раза. Использование толуола и гексана в качестве растворителя позволяет получить целевой продукт с выходом примерно в 1,2 раза выше по сравнению с циклогексаном и додеканом. Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились в среде толуола.

- Когда реакция проводилась без катализатора, основным продуктом оказался стеариловый альдегид, образующийся вследствие частичного восстановления карбоксильной группы стеариновой кислоты.
- Самая низкая конверсия субстрата была получена в случае использования n-додекана, что может быть вызвано его более высокой вязкостью по сравнению с другими растворителями.
- Использование циклогексана обеспечивает более низкую селективность относительно стеарилового спирта и более высокое образование углеводов.
- Использование гексана обеспечивает высокую селективность относительно стеарилового спирта. Для увеличения выхода стеарилового спирта мы решили использовать катализатор, который показал хорошую эффективность в реакциях гидрирования.

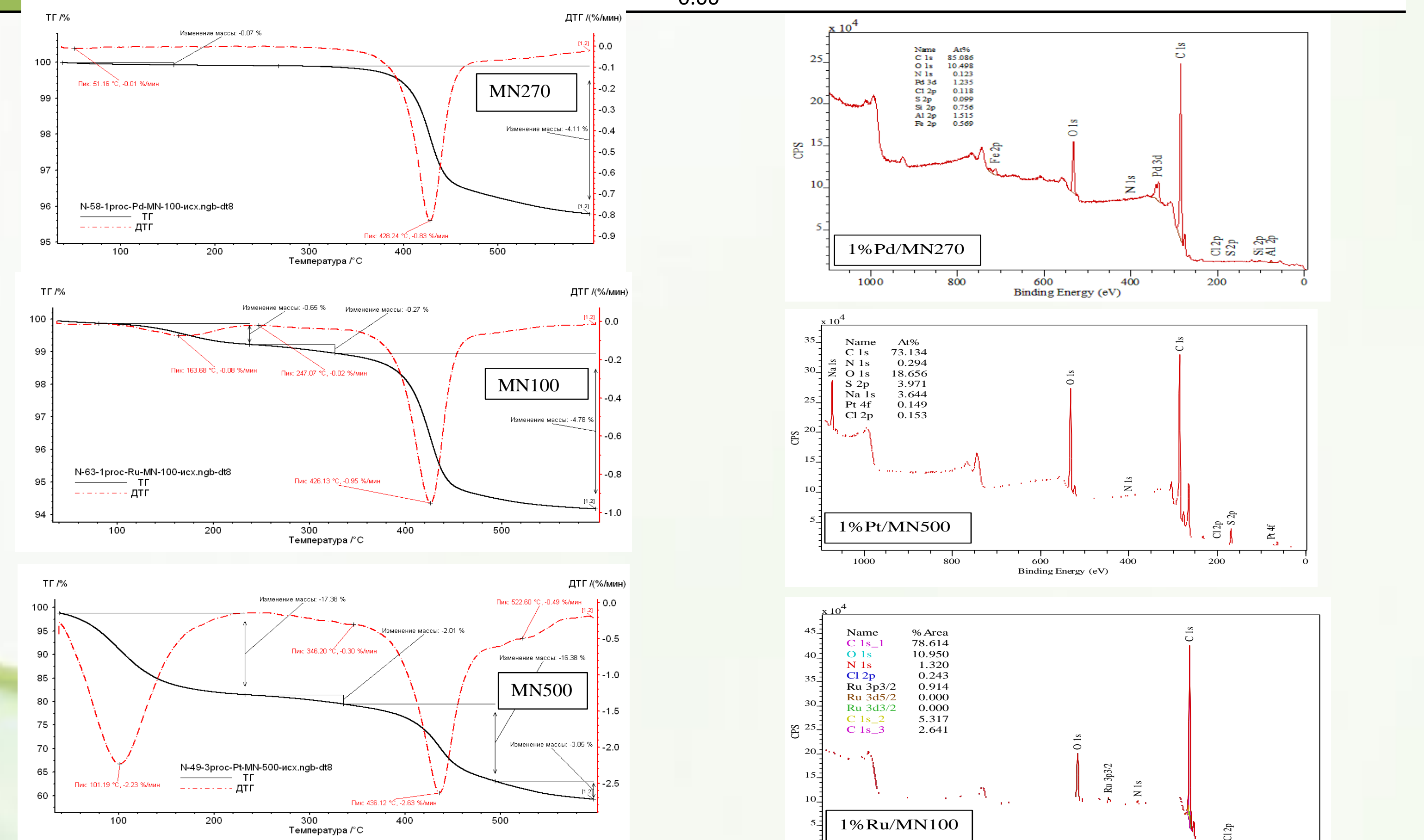


Катализатор	V <sub>реакт</sub> , мл/п	S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>1-plot</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ав</sub> , нм	E <sub>p</sub> , эВ	Соединение
1%Pd/MN270	0.85	1120.0	239.0	4.3	336.3 (53.6%)	PdO/Pd
1%Pd/MN270исп	0.45	747.0	143.0	4.3	336.3 (55.6%)	PdO/Pd
1%Pt/MN500	0.29	418.0	131.0	5.0	75.4 (70.8%)	PtO
1%Pt/MN500исп	0.09	93.0	73.0	8.0	71.4 (59.3 %)	Pt(0)
1%Ru/MN100	0.47	809.0	159.0	4.3	281.3 (100.0%)	RuO <sub>2</sub>
1%Ru/MN100исп	0.08	30.0	80.2	4.3	281.3 (100.0%)	RuO <sub>2</sub>

Катализатор	W <sub>алс30%</sub> , мольСК/(моль кат-мин)	C, %	W <sub>алс30%</sub> , мольСС/(моль кат-мин)	С <sub>спиртат</sub> , %	S <sub>спиртат</sub> , %
Некаталитический	-	38.0	-	17.0	44.7
1%Pd/MN270	18.73	100.0	5.18	99.1	99.1
1%Pd/MN100	16.19	95.0	2.74	52.1	54.8
1%Pd/MN500	9.01	52.5	1.03	15.4	29.3
1%Pt/MN270	25.01	85.0	0.0	0.0	0.0
1%Pt/MN100	25.29	82.5	0.0	0.0	0.0
1%Pt/MN500	21.32	71.0	8.52	70.9	99.9
1%Ru/MN270	14.01	80.0	2.27	45.3	56.6
1%Ru/MN100	16.72	90.0	4.94	86.5	96.1
1%Ru/MN500	7.89	50.0	0.0	0.0	0.0



Изучение многократного использования выбранных катализаторов показало, что 1% Pd / MN270 и 1% Ru / MN100 сохраняют свою каталитическую активность в течение минимум пяти повторных циклов. Небольшое увеличение селективности по отношению к стеариловому спирту наблюдалось за счет дополнительного гидрирования стеаринового альдегида, адсорбированного в порах полимерной матрицы. При 1% Pt / MN500 при повторном использовании наблюдалось двукратное снижение конверсии стеариновой кислоты. Значения конверсии субстрата и выход целевого продукта были такими же, как и при некаталитическом процессе.



Реакция гидрирования стеариновой кислоты в гексане и толуоле позволяет получить стеариловый спирт с выходом 98 и 99% соответственно при 100% конверсии субстрата.

Присутствие катализатора увеличивает скорость образования стеарилового спирта и, следовательно, его выход более чем в 4 раза.

Более высокий выход стеарилового спирта был получен с использованием 1% Pd / MN270, 1% Pt / MN500, 1% Ru / MN100 катализаторов.

1% Pd / MN270 и 1% Ru / MN100 оказались стабильными в минимум пяти повторных циклах в условиях реакции гидрирования.

Активная фаза в изученных катализаторах представлена окисленной формой (PdO, PtO, RuO<sub>2</sub>). Использование катализаторов приводит к частичному восстановлению активной фазы для Pt- и Pd-содержащих катализаторов.