

УДК 66.094.39:544.032.732:544.478

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1

© 2019 г. А. Л. Есипович^{1,2}, А. С. Белоусов¹*, Е. А. Канаков¹, В. Ю. Миронова¹, А. Е. Рогожин¹, С. М. Данов¹, А. В. Воротынец¹, Д. А. Макаров¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950, Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950, Россия

*E-mail: artem_belousov17@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2018 г.

После доработки 28.05.2018 г.

Принята к публикации 11.07.2018 г.

Впервые исследовано влияние природы растворителя на реакцию эпокси́дирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе TS-1. Установлено, что на каталитическую активность TS-1 (силикалита титана) существенно влияет полярность растворителя и его протоно-донорно-акцепторные свойства. Наибольшую активность и селективность обеспечивает использование растворителей, которые не являются донорами водородных связей. Самые высокие результаты были достигнуты при использовании в качестве растворителя ацетонитрила: степень превращения МЭЖК после 6 ч реакции составила 77%, а селективность образования эпоксидов – 61%.

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот, эпокси́дирование, влияние природы растворителя, силикалит титана

DOI: 10.1134/S0453881119010064

Применяемые сегодня в основном в качестве топлива метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК, биодизель) являются также перспективным сырьем для производства широкого ряда востребованных на рынке продуктов – ингибиторов коррозии, ПАВ, высших жирных спиртов, пластификаторов-стабилизаторов ПВХ, гидравлических жидкостей и др. [1–3].

В настоящее время пластификаторы-стабилизаторы ПВХ эпоксидного типа получают надкислотным способом из соевого масла. Основными недостатками процесса эпокси́дирования соевого масла надмуравьиной кислотой являются высокая коррозионная активность среды, образование значительных количеств кислых сточных вод и высокая реакционная способность надкислоты, которая негативно сказывается на селективности реакции и приводит к образованию большого количества побочных продуктов.

Устранить указанные недостатки позволяет использование гетерогенных каталитических систем на основе Ti-содержащих цеолитов [4, 5].

Одним из главных факторов, влияющих на активность и селективность таких систем в процессах окисления и эпокси́дирования различных органических субстратов, является природа применяемого растворителя [6, 7]. В частности, было описано влияние среды на эпокси́дирование пропилена [8], гексена-1 [9], октена-1 [10] и аллилхлорида [11]. Как правило, увеличение полярности растворителя резко повышает скорость эпокси́дирования.

В настоящей работе было изучено влияние физико-химических свойств растворителей на реакцию эпокси́дирования МЭЖК пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора TS-1. В зависимости от природы их участия в протоно-донорно-акцепторном взаимодействии исследуемые растворители можно разделить на две группы [12]:

1) протонные растворители, или растворители, являющиеся донорами водородных связей (растворители-ДВС).

2) биполярные апротонные растворители, или растворители, не являющиеся донорами водородных связей (растворители-НДВС).

В качестве основных показателей, определяющих ключевые свойства растворителей, мы рассматривали:

1) энергию Димрота–Райхардта ($E_T(30)$), характеризующую полярность растворителя,

2) сольватохромные параметры Камлета–Тафта α , β и π^* , отражающие электроноакцепторную и электронодонорную способность растворителя, а также его полярность и поляризуемость соответственно,

3) донорное число (ДЧ), являющееся эмпирической мерой нуклеофильных свойств растворителя,

4) акцепторное число (АЧ), являющееся эмпирической мерой электрофильных свойств растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы

Для получения МЭЖК использовали рапсовое масло (ГОСТ 31759-2012) с содержанием свободных жирных кислот не более 3 мас. %. Катализатор переэтерификации – глицероксид кальция – получали по методике [13].

Растворители (ацетонитрил, ацетон, алифатические спирты, сложные эфиры) квалификации “х. ч.” для эпексидирования МЭЖК применяли без дополнительной очистки.

Катализатором эпексидирования МЭЖК служил титансодержащий цеолит TS-1 (“EniChem”), принадлежащий к семейству пентасилов и обладающий структурой высококремнеземного алюмосиликатного цеолита с трехмерной системой каналов (MFI), с размером частиц 50–100 нм.

В качестве окислителя использовали пероксид водорода (38 мас. %, ГОСТ 177-88). Его концентрацию определяли иодометрическим титрованием.

Методика переэтерификации рапсового масла

Реакцию переэтерификации рапсового масла метанолом проводили на лабораторной установке периодического действия. В реактор загружали расчетное количество метанола и рапсового масла (мольное соотношение метанол : масло = 9 : 1), включали магнитную мешалку и смесь нагревали до 60°C. При достижении заданной температуры к смеси добавляли навеску глицероксида кальция (1 мас. % по отношению к массе масла), и этот момент фиксировали как время начала реакции.

Реакцию проводили при числе оборотов мешалки 600 об/мин. Было установлено, что повышение скорости перемешивания не влияет на скорость реакции, и это указывает на протекание ее в кинетическом режиме. Выход МЭЖК составлял 98%. Основными продуктами реакции были метиллеат (57.3 мас. %), метиллинолеат (24.6 мас. %) и метиллиноленоат (7.9 мас. %).

По завершении процесса реакцию массу загружали в делительную воронку и оставляли расслаиваться в течение 12 ч. При этом образовывалось два слоя: в верхней фазе содержались в основном МЭЖК и метанол, а в нижней – глицерин и метанол. После разделения фазы нейтрализовали ортофосфорной кислотой. Выпадающие в осадок ортофосфаты отделяли на центрифуге Т-23 при скорости вращения 6000 об./мин в течение 5 мин. МЭЖК очищали от глицерина, метанола, свободных жирных кислот, моно-, ди- и триглицеридов методом вакуумной дистилляции по методике [14].

Методика эпексидирования МЭЖК

Реакцию эпексидирования МЭЖК проводили на лабораторной установке периодического действия. В реактор загружали расчетное количество МЭЖК (1 ммоль), пероксида водорода (8 ммоль) и растворителя (30 мл), включали магнитную мешалку и смесь нагревали до 50°C. После достижения заданной температуры к смеси добавляли навеску катализатора и фиксировали время начала реакции. Концентрация катализатора во всех экспериментах была постоянной и составляла 15 г/л. Отбор проб производили через 0.5, 1, 2, 4 и 6 ч после начала реакции.

Реакцию проводили при фиксированном числе оборотов мешалки 600 об/мин. Поскольку дальнейшее увеличение числа оборотов не вызывало изменения скорости реакции, можно полагать, что она протекала в кинетическом режиме.

Методика анализов

Качественный состав продуктов переэтерификации и эпексидирования анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на газовом хроматографе GC-2010 Plus (“Shimadzu”, Япония).

Количественный состав реакционной смеси определяли методом гелъпроникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Хромос ЖХ-310 (“Хромос”, Россия), оборудованном специальным ВЭЖХ-насосом, системой хроматографических колонок, помещенных в термо-

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей

Растворитель	$E_T(30)$	π^*	α	β	ДЧ	АЧ
ДВС						
Метанол	55.4	0.60	0.93	0.62	19.0	41.5
Этанол	51.9	0.54	0.83	0.77	19.2	37.9
<i>n</i> -Пропанол	50.7	0.48	0.76	0.84	19.8	37.3
<i>n</i> -Бутанол	50.2	0.47	0.79	0.88	19.5	36.8
<i>n</i> -Пентанол	49.1	0.40	0.84	0.86	25.0	34.3
НДВС						
Ацетонитрил	45.6	0.75	0.19	0.31	14.1	18.9
Ацетон	42.2	0.71	0.08	0.43	17.0	12.5
Метилацетат	40.0	0.60	0	0.42	16.3	10.7
Этилацетат	38.1	0.55	0	0.45	17.1	9.3
<i>n</i> -Пропилацетат	37.5	0.45	0	0.40	16.0	9.0
<i>n</i> -Бутилацетат	38.5	0.46	0	0.45	15.0	9.6

стат, рефрактометрическим детектором и аппаратно-программным модулем [15]. Для выполнения анализа использовали систему, состоящую из двух последовательно соединенных колонок Phenomenex Phenogel 00H-0441-K0 (300 × 7.8 мм, “Phenomenex”, США), заполненных стиролдивинилбензолом (размер частиц 5 мкм, диаметр пор 50 Å). Для защиты колонок от загрязнений использовали предколонку Phenomenex Guards 03B-2088-K0 (размер частиц 5 мкм). Предварительно колонки термостатировали при 25°C.

Элюцию проводили тетрагидрофураном, подаваемым со скоростью 1.0 мл/мин.

Количественный состав продуктов эпексидирования определяли на газовом хроматографе Хромос GX-1000 (“Хромос”), снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VertiBond 1701 (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм, “Agilent”, США). Температура колонок составляла 200°C, испарителя – 250°C, детектора – 250°C. В качестве газа-носителя использовали гелий.

Состав образцов катализатора исследовали рентгенофазовым методом на дифрактометре XRD-6100 (“Shimadzu”) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов 2θ от 5° до 80° с шагом сканирования 0.02°.

Элементный состав и морфологию поверхности катализатора определяли на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (“JEOL”, Япония), снабженном энергодисперсионной приставкой.

Размер пор и удельную поверхность полученных образцов измеряли на приборе Sorbi MS (“МЕТА”, Россия). Подготовка проб включала обезвоживание образца в течение 2 ч при 110°C и его предварительное термическое выдерживание при 100°C. Для получения полной изотермы адсорбции–десорбции использовали абсолютную градуировку. Удельную поверхность измеряли методами BET и STSA (S_{BET} и S_{STSA} соответственно). Первый метод позволяет определять удельную поверхность микро- и мезопор, используя модель монослоя, а второй – измерять удельную поверхность мезо- и макропор, а также внешнюю удельную поверхность (но не удельную поверхность микропор, так как в интервале относительных давлений 0.1–0.5, который используется в этом методе, микропоры уже заполнены), основываясь на многослойной модели [16]. Поэтому удельная поверхность мезо- и макропористых микросфер, измеренная методом STSA, больше удельной поверхности по BET.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

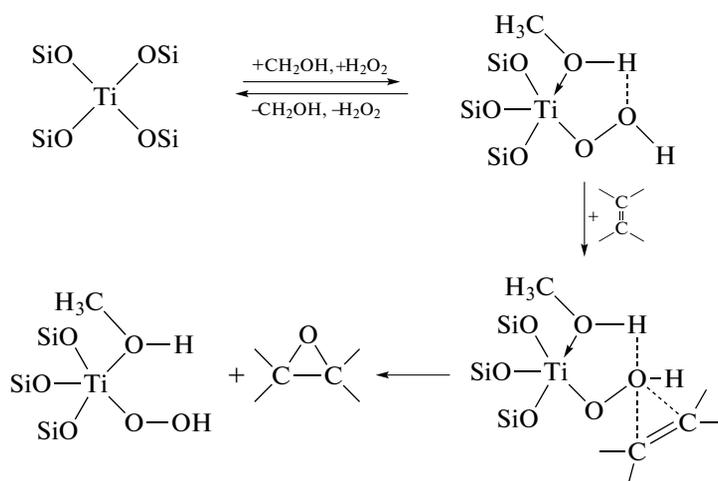
В табл. 1 приведены основные физико-химические параметры использованных растворителей [12, 17, 18].

Влияние протоно-донорно-акцепторных свойств растворителя

Реакция эпексидирования низших олефинов пероксидом водорода на катализаторе TS-1 протекает с наибольшей эффективностью в раство-

рителях-ДВС (например, в метаноле). Механизм реакции включает стадию образования активного

комплекса, который затем взаимодействует с субстратом [6, 19]:



Однако мы показали, что при эпоксирировании МЭЖК пероксидом водорода наибольшая степень превращения субстрата и самая высокая селективность образования эпоксидов достигаются при использовании растворителей-НДВС,

тогда как в среде растворителей-ДВС конверсия МЭЖК значительно ниже (табл. 2). При этом использование в качестве растворителя ацетонитрила обеспечивает весьма высокую степень превращения МЭЖК и селективность реакции.

Таблица 2. Конверсия МЭЖК и селективность образования эпоксидов в реакции эпоксирирования МЭЖК пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе TS-1 в среде различных органических растворителей

Растворитель	Конверсия МЭЖК, %		Селективность образования эпоксидов, %	
	через 1 ч	через 6 ч	через 1 ч	через 6 ч
ДВС				
Метанол*	22.2 (22.0)	26.2 (26.7)	22.3 (25.3)	20.9 (22.0)
Метанол**	0.4	1.0	0.0	0.0
Этанол	16.3	17.6	47.5	39.3
<i>n</i> -Пропанол	15.7	16.6	56.7	45.3
<i>n</i> -Бутанол	15.3	16.0	45.6	37.0
<i>n</i> -Пентанол	11.0	11.2	42.3	40.9
НДВС				
Ацетонитрил	53.1	76.7	58.7	61.4
Ацетонитрил**	32.8	44.4	37.0	37.8
Ацетон	77.1	85.1	36.7	30.4
Метилацетат	54.7	68.4	63.5	43.1
Этилацетат	51.1	66.7	45.2	44.7
<i>n</i> -Пропилацетат	30.2	61.4	52.3	45.1
<i>n</i> -Бутилацетат	21.1	37.6	36.0	44.2

* В скобках приведены величины, полученные после регенерации катализатора.

** При повторном использовании катализатора.

сти в ходе эпексидирования тяжелых продуктов осмоления [21, 22].

Как видно из табл. 3, где представлены результаты анализа элементного состава поверхности, при эпексидировании МЭЖК в среде ацетонитрила происходит незначительное зауглероживание катализатора. Этот вывод согласуется с результатами исследования удельной поверхности и пористости свежего и отработанных образцов катализатора (табл. 4).

Катализатор, на котором была проведена реакции эпексидирования в среде метанола, промывали ацетонитрилом, сушили в вакууме при 60°C в течение 3 ч и прокаливали 5 ч при 550°C. После регенерации углерод полностью исчезает с поверхности (табл. 3), а относительная интенсивность пиков на рентгенограмме, характерных для структуры MFI, становится такой же, как и в спектре свежего TS-1 (рис. 2).

Активность и селективность катализатора TS-1 в реакции эпексидирования МЭЖК в среде метанола после регенерации полностью восстанавливаются (табл. 2). Однако при повторном проведении реакции катализатор снова оказывается полностью дезактивированным.

Таким образом, предпочтение следует отдать использованию растворителей-НДВС. Подобные результаты были получены и в работе [23], где наибольшая конверсия метилолеата достигалась при проведении эпексидирования в среде ацетонитрила, ацетона или этилацетата.

Среди растворителей-НДВС наибольшую эффективность проявил ацетонитрил. При эпексидировании МЭЖК в среде сложных эфиров наблюдалось снижение селективности образования эпексидов вследствие раскрытия эпексидного цикла, так как в условиях реакции протекает частичный гидролиз растворителя на кислотных центрах Льюиса катализатора TS-1 с образованием уксусной кислоты и этанола, о чем свидетельствуют результаты анализа методом ГХ-МС.

Протекание реакции в среде ацетона также сопровождается снижением выхода целевого продукта. Возможно, это связано с образованием пероксида ацетона [24], который обладает высокой реакционной способностью и может вступать во взаимодействие с эпексидным циклом. Кроме того, в среде ацетона относительно высока скорость гидролиза эпексидов [20]. Анализ методом ГХ-МС позволил установить, что образующиеся в ходе гидролиза диолы способны взаимодействовать с растворителем:

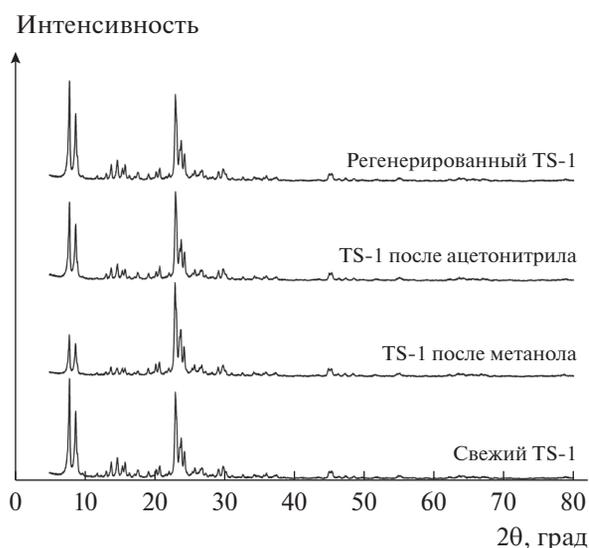
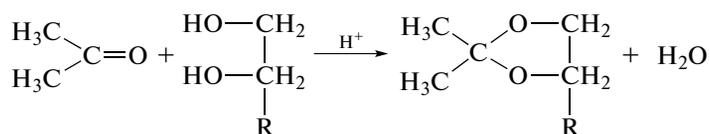


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифрактометрии образцов катализатора TS-1.

Таблица 3. Элементный состав свежего катализатора TS-1 и того же катализатора после проведения на нем реакции эпексидирования в среде метанола и ацетонитрила

Катализатор	Содержание, мас. %			
	Ti	O	Si	C
Свежий образец	1.9	53.3	44.8	0
Образец после реакции в метаноле	1.0	51.5	21.8	25.7
Образец после реакции в ацетонитриле	1.3	55.2	32.9	10.5
Образец, регенерированный после реакции в метаноле	1.8	54.0	43.9	0.3



Влияние полярности растворителя и его донорно-акцепторной способности

Влияние полярности растворителя на степень превращения МЭЖК показано на рис. 3. В среде растворителей обоих типов наблюдается строгая корреляция между конверсией субстрата и полярностью среды. Максимальная степень превращения МЭЖК достигается при использовании высокополярных растворителей, что обусловлено лучшей десорбцией полярных эпоксидов с поверхности катализатора, а также активацией каталитической системы вследствие ее поляризации. Подобные закономерности были обнаружены при изучении влияния полярности растворителя на реакции окисления циклогексена [25] и эпоксицирования триметилэтилена [26].

Как видно на рис. 3, при анализе влияния среды в реакции эпоксицирования МЭЖК пероксидом водорода необходимо также учитывать геометрические размеры молекулы растворителя. Значительное уменьшение конверсии МЭЖК при использовании в качестве растворителя *n*-бу-

тилацетата связано со стерическими затруднениями, которые возникают при проникновении молекулы растворителя в поры катализатора.

Минимальная селективность образования эпоксидов отмечалась при проведении реакции в среде метанола (табл. 2), что, по-видимому, связано с повышением скорости раскрытия эпоксидного цикла. Молекула эпоксида способна присоединять протон благодаря наличию неподеленной пары электронов у атома кислорода. При этом протонный катализ может осуществляться не только протонной кислотой-катализатором, но и растворителями, обладающими слабыми кислотными свойствами (например, спиртами) [27]. Среди использованных нами алифатических спиртов наиболее сильные кислотные свойства проявляет метанол, о чем свидетельствует максимальное значение его АЧ. Обобщенный механизм реакции раскрытия эпоксидного цикла растворителями-ДВС можно представить следующей схемой:

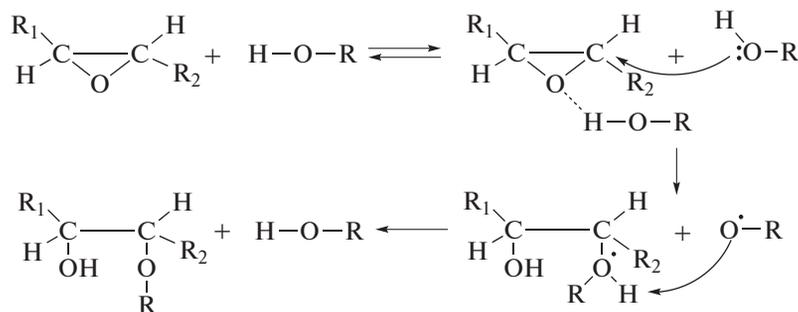


Таблица 4. Текстуальные характеристики свежего и отработанных образцов катализатора TS-1

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	S_{STSA} , м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г
Свежий	353.6	61.4	0.136	0.224
После реакции в метаноле	87.6	85.5	0.002	0.097
После реакции в ацетонитриле	76.5	66.6	0.006	0.092
Регенерированный после реакции в метаноле	350.2	65.8	0.125	0.201

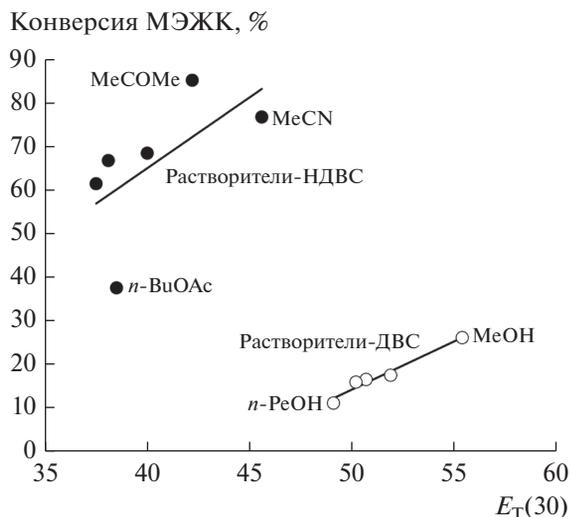


Рис. 3. Влияние полярности растворителей на конверсию МЭЖК через 6 ч после начала реакции эпоксицирования.

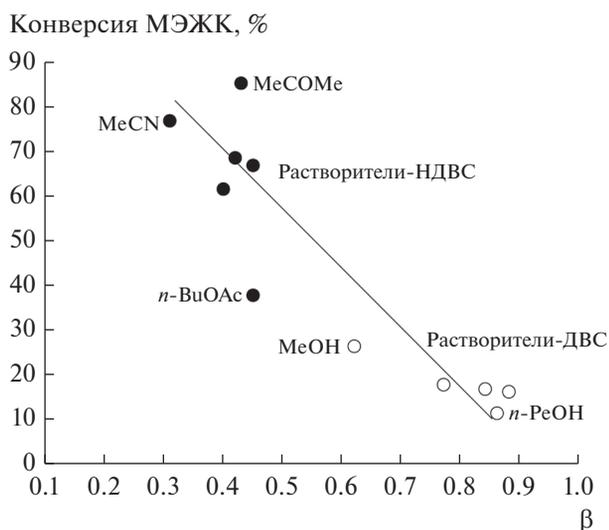


Рис. 4. Влияние основности растворителя на конверсию МЭЖК через 6 ч после начала реакции эпоксицирования.

На первой стадии осуществляется активация молекулы эпоксида донором протонов, что обусловлено образованием водородной связи. На второй, лимитирующей стадии происходит нуклеофильная атака спирта с образованием карбокатиона.

На эпоксицирование МЭЖК пероксидом водорода существенно влияет также электронодонорная способность растворителя (его основность). Как видно на рис. 4, минимальные степени превращения МЭЖК наблюдались при проведении реакции в растворителях, обладающих более высокой основностью. Увеличение основности раствори-

теля способствует повышению скорости образования ассоциатов в результате взаимодействия между молекулами растворителя и пероксида водорода [12, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, нами было исследовано влияние природы растворителя на реакцию эпоксицирования МЭЖК пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора TS-1. Было установлено, что на эту реакцию существенно влияет полярность растворителя и его донорно-акцепторные свойства. Для достижения высокой конверсии МЭЖК и селективности образования эпоксидов предпочтительно использовать растворители-НДВС. В среде растворителей-ДВС происходит полная дезактивация катализатора.

Наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве растворителя ацетонитрила. Степень превращения МЭЖК после 6 ч реакции составила 77% при селективности образования эпоксидов 61%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальное исследование влияния природы растворителя было выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00550. Рентгенофазовый и элементный анализ катализаторов проводили в согласии с Программой развития Опорного университета России для Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mudiyansele A.Y., Yao H., Viamajala S., Varanasi S., Yamamoto K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 4060.
2. *Fairweather N.T., Gibson M.S., Guan H.* // *Organometallics.* 2015. V. 34. P. 335.
3. *Tan S.G., Chow W.S.* // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2010. V. 49. P. 1581.
4. *Wilde N., Pelz M., Gebhardt S.G., Gläser R.* // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 3378.
5. *Miao Y.-X., Liu J.-P.* // *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.).* 2014. V. 881–883. P. 140.
6. *Danov S.M., Kazantsev O.A., Esipovich A.L., Belousov A.S., Rogozhin A.E., Kanakov E.A.* // *Catal. Sci. Technol.* 2017. V. 7. P. 3659.
7. *Kholdeeva O.A.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 1869.
8. *Wu Y., Liu Q., Su X., Mi Z.* // *Front. Chem. China.* 2008. V. 3. P. 112.

9. *Ramachandran C.E., Du H., Kim Y.J., Kung M.C., Snurr R.Q., Broadbelt L.J.* // *J. Catal.* 2008. V. 253. P. 148.
10. *Palumbo C., Tiozzo C., Ravasio N., Psaro R., Carniato F., Bisioa C., Guidotti M.* // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 3832.
11. *Hutchings G.J., Lee D.F., Minihan A.R.* // *Catal. Lett.* 1996. V. 39 P. 83.
12. *Раїхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
13. *Esipovich A., Danov S., Belousov A., Rogozhin A.* // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2014. V. 395. P. 225.
14. *Esipovich A.L., Rogozhin A.E., Belousov A.S., Kanakov E.A., Danov S.M.* // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 173. P. 153.
15. *Esipovich A., Rogozhin A., Danov S., Belousov A., Kanakov E.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 339. P. 303.
16. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.* Characterization of Porous Materials and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer Netherlands, 2004. 350 p.
17. *Marcus Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 1993. V. 22. P. 409.
18. *Lubbe A.S., Kistemaker J.C.M., Smits E.J., Feringa B.L.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 26725.
19. *Clerici M.G., Ingallina P.* // *J. Catal.* 1993. V. 140. P. 71.
20. *Corma A., Esteve P., Martinez A.* // *J. Catal.* 1996. V. 161. P. 11.
21. *Wu C., Wang Y., Mi Z., Xue L., Wu W., Min E., Han S., He F., Fu S.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 77. P. 73.
22. *Zhang X., Wang Y., Xin F.* // *Appl. Catal. A. Gen.* 2006. V. 307. P. 222.
23. *Wilde N., Worch C., Suprun W., Gläser R.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. V. 164. P. 182.
24. *Oxley J.C., Brady J., Wilson S.A., Smith J.L.* // *J. Chem. Health Saf.* 2012. V. 19. P. 27.
25. *Cao Y., Yu H., Wang H., Peng F.* // *Catal. Commun.* 2017. V. 88. P. 99.
26. *Kropf H., Yazdanbachs M.R.* // *Tetrahedron.* 1974. V. 30. P. 3455.
27. *Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швеиц В.Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Под ред. Лебедева Н.Н. М.: Химия, 1984. 376 с.

Solvent Effects in Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Hydrogen Peroxide over TS-1 Catalyst

A. L. Esipovich^{a, b}, A. S. Belousov^{a, *}, E. A. Kanakov^a, V. Yu. Mironova^a, A. E. Rogozhin^a, S. M. Danov^a, A. V. Vorotyntsev^a, and D. A. Makarov^a

^a*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

^b*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

*e-mail: artem_belousov17@mail.ru

Received May 11, 2018

Abstract—Solvent effects in epoxidation of fatty acid methyl esters (FAMES) by hydrogen peroxide on a TS-1 heterogeneous catalyst is studied for the first time. It is found that the catalytic activity of TS-1 (titanium silicalite) is significantly affected by the polarity of the solvent and its proton-donor–acceptor properties. The highest activity and selectivity is ensured by the use of solvents that are not donors of hydrogen bonds. The best results were achieved when acetonitrile was used as a solvent: the conversion of FAMES after 6 h was 77%, and the selectivity to epoxide was 61%.

Keywords: fatty acid methyl esters, epoxidation, solvent effects, titanium silicate