

2. Fu Y, Wang X. Magnetically separable catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation.// Ind Eng Chem Res. 2011-50(12)- 7210–8

3. Ling-fei CAO; Dan XIE; Ming-xing GUO; H.S. Park; T. Fujita Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles// Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007 - 17(6)- 0–1455.

УДК 547.395, 547.392.4, 542.973

**И.Ю. Приходько, П.В. Бердникова, З.П. Пай, Т.Б. Хлебникова**

Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
Новосибирск, Россия

**ПОЛУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ,  
МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ,  
ИЗ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ – ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

*Аннотация.* Основным компонентом талловых масел - побочного продукта целлюлозного производства, являются ненасыщенные жирные кислоты, удобный субстрат для получения коротких карбоновых кислот. Окисление талловых масел пероксидом водорода в мягких условиях (катализатор- $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$ ) приводит к образованию нонановой, азелаиновой и адипиновой кислот.

**I.Yu. Prikhodko, P.V. Berdnikova, Z.P. Pai, T.B. Khlebnikova**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Novosibirsk, Russia

**OBTAINING VALUABLE PRODUCTS, MONO- AND  
DICARBOXYLIC ACIDS, FROM TALL OILS –  
BY-PRODUCT OF PULP INDUSTRY**

*Abstract.* The main components of tall oils, a by-product of pulp industry, are unsaturated fatty acids, a convenient substrate for the production of short carboxylic acids. Oxidation of the tall oils with hydrogen peroxide under the mild conditions (catalyst  $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$ ) leads to the formation of nonanoic, azelaic, and adipic acids.

Талловое масло – многотоннажный побочный продукт сульфат-целлюлозного производства. Основными компонентами талловых масел являются ненасыщенные жирные кислоты – олеиновая, линолевая, линоленовая, рицинолевая и т.д. Выделение индивидуальных кислот из многокомпонентной смеси – трудоемкая и энергозатратная задача, поэтому чаще всего талловые масла используются без разделения, в качестве смазочной добавки или исходного компонента для производства эмульгаторов, а также в рецептурах различных буровых растворов. В то же время ненасыщенные жирные кислоты – удобный субстрат для получения карбоновых кислот с короткой углеводородной цепью. Наиболее интересными продуктами окислительного расщепления олеиновой кислоты являются пеларгоновая и азелаиновая кислоты: пеларгоновая кислота используется в составе гербицидов и при приготовлении пластификаторов, смол, смазок и лаков, азелаиновая кислота – также является ценным мономером при получении различного рода пластификаторов для пластмасс и резин, полиамидных волокон, полиэфирных смол. Она может использоваться и в качестве компонента высококачественных синтетических смазочных веществ.

В данной работе катализатором окислительного расщепления жирных кислот таллового масла является комплекс  $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$ , а в качестве окислителя используется пероксид водорода. Использование пероксида водорода отвечает принципам «зеленой химии» – в качестве побочного продукта окисления получается только вода, при проведении реакции не требуется использования органических растворителей, кроме того, продукты реакции отделяются простым разделением несмешивающихся водной и органической фаз.

Комплекс пероксовольфрамата в сочетании с цетилпиридинием  $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$  ранее был изучен разными группами исследователей [1,2]: он демонстрирует высокую каталитическую активность в различных реакциях окисления органических соединений, в том числе в реакциях эпоксилирования ненасыщенных жирных кислот [3]. В нашей работе впервые показано, что данный катализатор может быть применен для окисления непосредственно талловых масел: исследованы процессы окисления масел марки ДТМ, таллового масла лёгкого (ТУ 13-0281078-100-90), смеси кислот жирных талловых для лакокрасочной продукции (ТУ ОП 2453-086-00279611-98). Основными компонентами выбранных марок талловых масел, по данным ГЖХ, являются олеиновая и линолевая кислоты.

На рис. 1 представлена схема окислительного расщепления этих кислот в присутствии катализатора  $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_4\}_4\}$ . Продуктами окисления олеиновой кислоты являются нонановая (пеларгоновая) и азелаиновая кислоты, продуктами окисления линолевой – адипиновая, малоновая и нонановая кислоты. Реакция окисления проходит в мягких условиях –  $85^\circ\text{C}$ , концентрация пероксида водорода – 37%, мольное соотношение субстрат-катализатор 100:1, время реакции 10,5 часов. Состав продуктов реакции подтвержден методами ГЖХ, ГХМС и ВЭЖХ.

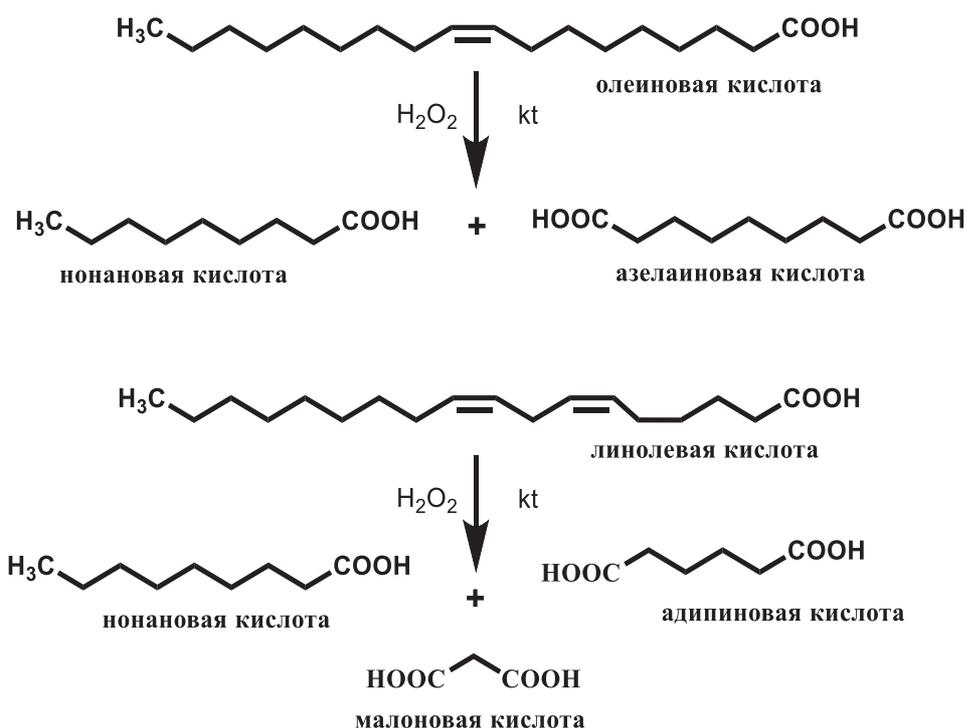


Рис .1 - Схема реакции окислительного расщепления жирных кислот

Показано, что конверсия ненасыщенных жирных кислот достигает 98% через час после начала реакции. Выходы целевых продуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Выходы продуктов реакции, в % от теоретического

	Масло ДТМ	Таловое масло лёгкое (ТУ 13-0281078-100-90)	смесь кислот жирных талловых(ТУ ОП 2453-086-00279611-98)
Выход азелаиновой кислоты, %	84,9	76,6	91
Выход нонановой кислоты, %	24,1	23,6	28,7

Для определения механизма реакции были проведены модельные опыты по окислению олеиновой кислоты. Методом ГХМС показано, что на первом этапе образуется эпоксид жирной кислоты, который далее окисляется с образованием промежуточных продуктов: в случае олеиновой кислоты это гидроксинанановая кислота и нанановый спирт. На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые образования и расходования полупродуктов реакции, а также образования целевых карбоновых кислот

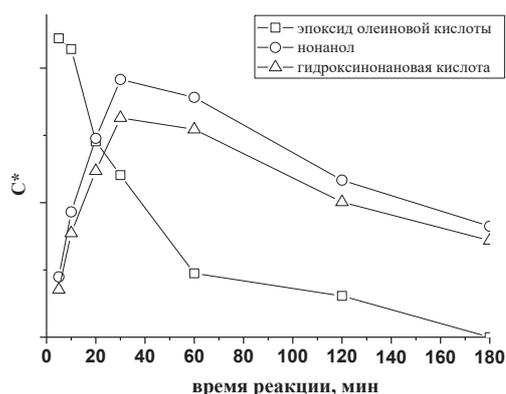


Рис. 2 - Кинетические кривые для промежуточных продуктов

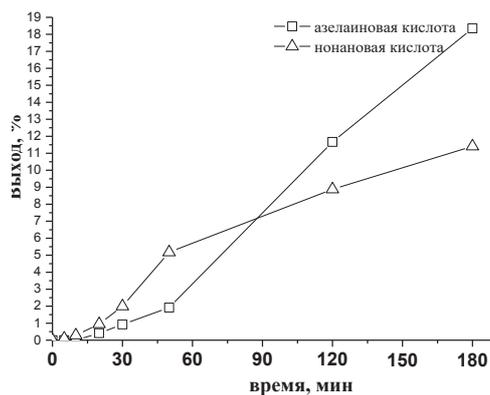


Рис. 3- Выходы продуктов реакции

Полученная смесь органических кислот может быть разделена в соответствии с известным способом [4] с выделением целевых карбоновых кислот

Таким образом, предложен способ переработки талловых масел с образованием ценных продуктов органического синтеза. Реакция окисления ведется с использованием экологически благоприятного окислителя – пероксида водорода, без использования органических растворителей в присутствии пероксовольфрамата в условиях межфазного катализа. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию методов разделения продуктов реакции, а также на исследование кинетических закономерностей процесса.

### Список использованных источников

1 Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, P. V. Berdnikova, G. N. Kustova, T. B. Khlebnikova, N. V. Selivanova, A. B. Shangina, and V. G. Kostrovskii Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 8, pp. 1-8, 2005

2 Godard A., De Caro P., Thiebaud-Roux S., Vedrenne E., Mouloungui Z. New Environmentally Friendly Oxidative Scission of Oleic

Acid into Azelaic Acid and Pelargonic Acid J. Am. Oil. Chem. Soc. (2013) 90:133–140

3 S. K. Maiti, W. K. Snavely, P. Venkitasubramanian, E. C. Hagberg, D. H. Busch, B. Subramaniam Reaction Engineering Studies of the Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters with Venturrello Complex Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 2514–2523

4 Гордано А., Стролого С., Фoa М. Патент RU(11) 2139361(13) C1, от 06.02.1995

УДК 001.895:338:51

**Л.Ю. Пшебельская**

Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

## **ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ: ТРЕНД РАЗВИТИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО РЫНКА**

*Аннотация.* Фармацевтические рынки обладают большой наукоемкостью, высокой прибыльностью, инвестиционной привлекательностью, имеют социальную значимость для государства и находятся под его повышенным контролем. В настоящее время импортозамещение для фармацевтических организаций приобретает стратегическое значение для национальной безопасности и суверенитета.

**L.Yu. Pshebelskaya**

Belarusian State Technological University  
Minsk, Belarus

## **IMPORT SUBSTITUTE TECHNOLOGIES: TREND OF PHARMACEUTICAL MARKET DEVELOPMENT**

*Abstract.* Pharmaceutical markets have high knowledge intensity, high profitability, investment attractiveness, have social significance for the state and are under its increased control. Currently, import substitution for pharmaceutical organizations is acquiring strategic importance for national security and sovereignty.

В мире констатируется увеличение спроса на здравоохранение, что, в свою очередь, приводит к росту фармацевтического сектора. Мировые фармацевтические продажи выросли на 7,7% в 2021 г. Кроме того, выручка на устоявшихся рынках увеличивается в последние годы в среднем на 6,4%, а выручка на развивающихся рынках – на 11,9%. США, Япония, Китай, Германия и Франция и далее будут входить в пятерку крупнейших мировых фармацевтических рынков по объему