АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора
философии (PhD)
6D073900 – Нефтехимия

Бәкірова Ботагөз Санатқызы

Каталитические превращения олефинов

Диссертационная работа посвящена синтезу новых катализаторов на основе полимерметаллических комплексов (далее ПМК) хлорида палладия(II), хлорида меди(II), хлорида железа(III) и поливинилпирролидона (далее ПВП) для двухфазного окисления октена–1 в водно-органических средах неорганическими окислителями и кислородом. Синтезированные ПМК были использованы в качестве катализаторов в жидкофазном окислении октена–1 до октанона–2 неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) и кислородом в мягких условиях. Изучено влияние природы со–катализаторов, температуры, природы растворителей (диметилсульфоксид, диметилформамид), концентрации компонентов и исследована стабильность каталитических систем. Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде одной статьи в журнале с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Thomson Reuters и Скопус (Scopus), трех статей в журналах, рекомендованных ККСОН, а также в виде патента РК на полезную модель.

Актуальность темы исследования. В настоящее время в нефтехимии в основном используются гетерогенные катализаторы, причем их активность и селективность зачастую невысока, а условия проведения реакций требуют значительных энергозатрат. Высокая активность и селективность, мягкие условия проведения реакции – основные достоинства гомогенных металлокомплексных каталитических систем. Они нашли применение в таких крупнотоннажных процессах, как производство уксусной кислоты, карбонилирование метанола, ацетальдегида из этилена, пропиленоксида эпоксидированием, бутаналя и высших альдегидов гидроформилированием алкенов. Открытие каталитических систем, основанных на комплексах палладия, и процесса окисления олефинов до альдегидов и кетонов (Вакер процесс) и до ацеталей, кеталей и енольных эфиров в растворах $PdCl_2$ и $CuCl_2$ стимулируют исследования, направленные на модифицирование каталитических систем, оптимизацию условий окисления для повышения скорости и селективности реакций по синтезу кетонов из высших α-олефинов и циклоолефинов. Недостатками известных по литературе процессов является их высокая энергоёмкость и использование дорогостоящих реагентов.

Широкое использование гомогенных металлокомплексных катализаторов в промышленности ограничено прежде всего существующими дорогостоящими процедурами отделения катализаторов от продуктов

реакции, что затрудняет их повторное использование. Использование двухфазного катализа является возможным путём решения указанной проблемы. Идея была предложена еще в начале 70-х годов прошлого века для водорастворимых катализаторов и металлокомплексного катализа в расплавах солей. Двухфазный катализ предполагает минимизировать применение вспомогательных веществ и он ориентирован прежде всего на экологически приемлемые растворители.

Казахстан является крупнейшим сырьевым поставщиком углеводородов. Но в Республике отсутствуют отечественные технологии по глубокой переработке углеводородного сырья. Развитие исследований в области двухфазного гомогенного катализа инициируется необходимостью поиска и разработки новых катализаторов для процессов органического и тонкого органического синтеза, изучения кинетических закономерностей и механизмов формирования и функционирования активных в окислении непредельных соединений с участием новых палладий-полимер комплексов в качестве катализаторов и со-катализаторов.

Систематическое изучение кинетики и механизма, выявление природы каталитически активных интермедиатов в каталитическом режиме окисления непредельных соединений с целью получения ценных кислородсодержащих соединений в растворах диметилсульфоксид (ДМСО)–вода и диметилформамид (ДМФА)–вода в кислородной среде в присутствии полимерметаллических комплексов, ранее не проводилось.

Целью диссертационной работы является разработка эффективных смешанных каталитических систем на основе полимерметаллических комплексов $PdCl_2$-ПВП, неорганических окислителей (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) и со-катализаторов ($CuCl_2$-ПВП, $FeCl_3$-ПВП) в бифазных водно-органических средах, в инертной и кислородной атмосфере для окисления октена-1 в мягких условиях; изучение кинетики и установление ключевых стадий, оптимальных условий и расчёт кинетических и активационных параметров процесса.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1) разработать полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ряда неорганических окислителей, изучить их состав и структуру;

2) изучить реакцию окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицировать основные продукты реакции;

3) изучить кинетику реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

4) изучить влияние температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем;

5) исследовать стабильность разработанных каталитических систем.

Объекты исследования: полимерметаллические комплексы палладия(II), меди(II), железа(III), октен-1, неорганические окислители, кислород.

Предмет научного исследования: реакция окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных каталитических систем на основе полимерметаллических комплексов палладия(II), меди(II), железа(III).

Методы исследования. При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и исследования: методы кондуктометрии, потенциометрии, инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии, химического моделирования, химической кинетики для решения поставленных задач. Эксперименты проводились на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «каталитическая утка», снабжённым потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 100 источников литературы по методам синтеза катализаторов, влияние природы катализаторов, растворителей, окислителей на процесс окисления разных непредельных соединений до кислородсодержащих соединений (кетонов, альдегидов), а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

– впервые разработаны полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ряда неорганических окислителей, изучены их состав и структура;

– впервые изучены реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицированы основные продукты реакции;

– впервые изучена кинетика реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

– впервые изучено влияние температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем;

– впервые исследована стабильность разработанных каталитических систем.

Теоретическая значимость исследования. Впервые синтезированы и исследованы состав, структура комплексов на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ПВП, рассчитаны термодинамические характеристики (энергия Гиббса, изменения энтальпии, изменения энтропии). Полученные комплексы протестированы в реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в водно-органических растворах в мягких

условиях. Определены кинетические и активационные параметры реакции, найдены оптимальные условия окисления октена-1 кислородом.

Практическая ценность. Ценность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы в области гомогенного катализа, показанного на примере реакции окисления октена-1 кислородом и неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в присутствии разработанных смешанных каталитических систем $PdCl_2$(ПВП)–со-катализатор (в качестве со–катализатора были использованы $CuCl_2$(ПВП), $FeCl_3$(ПВП)), заключается в возможном использовании полученных данных для синтеза ценных кислородсодержащих соединений (которые применяются в качестве нетоксичных растворителей для синтеза лекарственных средств, лакокрасочных изделий, а также служащие важным полупродуктом в промышленных синтезах спирта, органических кислот и целого ряда других продуктов) в мягких условиях. Следует отметить, ряд преимуществ полимерметаллических комплексов на основе хлоридных солей палладия(II), меди(II), железа(III) и полимерного лиганда – ПВП, применяемых в качестве катализаторов:

- использование разработанных полимерметаллических катализаторов дает возможность проводить реакции в экологически приемлемых растворителях (ПМК хорошо растворим в воде, в органических растворителях), а в промышленности непредельные соединения окисляют в кислой среде из-за использования в качестве катализатора хлорида палладия(II), малорастворимого в воде. Для его полного растворения в реакционную смесь добавляют соляную кислоту, которая приводит к коррозии оборудования, а также применение хлоридсодержащих соединений приводит к образованию экологически небезопасных, вредных веществ и к тому же хлорид ионы ингибируют реакцию окисления олефинов;
- синтезированные катализаторы – стабильны, и как показали тесты на стабильность их можно использовать не менее пяти раз;
- при использовании в качестве катализатора – модифицированного ПВП хлорида палладия(II) селективность реакций не изменяется даже после пяти циклов, октанон–2 является единственным продуктом процесса бифазного окисления октена–1 кислородом в интервале температур 60-80 ^oC и атмосферном давлении. Данный факт обусловлен образованием жесткой рамки (матрицы) громоздкими полимерными лигандами, которые органичивают направление координации, тем самым оказывая стабилизирующий эффект;
- для полного окисления палладия(0) до двухвалентного состояния часто не хватает стехиометрического количества хлорида меди(II), вследствие чего в реакционной среде формируется неактивный металл палладия из переходного атома Pd^0; с другой стороны, ионы меди очень ядовитые для жизнедеятельности живых организмов в воде, так как все производственные отходы сливаются в водные источники, нужно отметить, в данном случае вредность определяется не количеством, а природой вещества. Известно, что высокомолекулярные соединения обладают способностью извлекать ионы

металлов из загрязненных источников в виде полимерметаллических комплексов;

- модифицирование хлорида палладия(II) полимерным лигандом ПВП значительно удешевляет стоимость катализатора;
- легкость отделения продукта от реакционной смеси (продукт реакции отделяли от катализатора методом экстракции, в результате которой продукт реакции остается в органической среде, а катализатор в водной фазе).

Из вышесказанного следует, макет процесса окисления октена–1 в водно–органических средах кислородом и неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в мягких условиях, предложенный в данной диссертации, соответствует требованиям «зеленой химии».

Основные положения, выносимые на защиту:

1 . Разработка полимерметаллических катализаторов на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ПВП, ряда неорганических окислителей, изучение их состава и структуры, расчёт термодинамических характеристик (энергия Гиббса, изменения энтальпии, изменения энтропии).

2. Изучение реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицирование основных продуктов реакции.

3. Изучение кинетики реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O.

4. Изучение влияния температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем.

5. Исследование стабильности разработанных каталитических систем.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 13 научных работах, в том числе:

- в одной статье, опубликованной в международном научном журнале, имеющем по данным информационной базы компаний Скопус (Scopus) и Thomson Reuters с ненулевым импакт фактором;
- в трех статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в восьми тезисах докладов на зарубежных и республиканских международных конференциях и симпозиумах;
- один патент РК на полезную модель.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа включает в себя введение, три раздела, заключение, а также список использованных источников из 100 наименований. Работа изложена на 100 страницах, содержит 72 рисунков и 16 таблиц.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Методами потенциометрии и кондуктометрии установлено образование полимерных комплексов палладий(II)-ПВП, медь(II)-ПВП, железо(III)-ПВП, их составы, устойчивость, термодинамические характеристики исследуемых реакций, которые позволили выявить оптимальные условия синтеза ПМК. Координация полимерного лиганда ПВП в комплексах и морфология синтезированных комплексов изучены методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

2. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции в кислородной атмосфере изучены методами кинетики, волюмометрии, ГХ и масс-спектрометрии. Изучено влияние температуры, природы растворителя, природы катализатора и со-катализатора, концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1, последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе каталитических систем [Pd(II)(ПВП)]:[Cu(II)ПВП] /Fe(III)ПВП)]:[C_8H_{16}] =1:(5-10):22.

3. Конверсия октена-1 и выход октанона-2 зависят от условий процесса и последний составил 2-84%. Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 80 ^oC. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярного растворителя ДМСО. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 (50-84 %). Максимальное число TON составило 236 моль кислот/(моль Кт), а максимальное число TOF – 71 моль кислот/(моль Кт·ч) в присутствии ДМСО.

4. Рассчитаны кинетические и активационные параметры. Установлено, что реакция окисления октена–1 в водно-органических растворах протекает по координационному окислительно-восстановительному механизму через ключевые стадии: восстановление Pd(II)-ПВП октеном–1 до Pd(0)-ПВП с образованием октанона–2 и окисление Pd(0)-ПВП до Pd(II)-ПВП комплексом Cu(II)-ПВП или Fe(III)-ПВП. Образующаяся Cu(0) или Fe(I) взаимодействуют с Cu(II) или Fe(III) с образованием Cu(I) или Fe(II), которые легко окисляются кислородом до Cu(II) или Fe(III).

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме. Разработаны ПМК на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ПВП, изучены их состав и структура. После определения состава ПМК, они были протестированы в качестве катализаторов для реакции окисления октена–1 кислородом или неорганическими окислителями в водно–органических растворах ДМСО–H_2O и ДМФА–H_2O, продукты реакции идентифицированы с применением газового хроматографа Shimadzu GC-17A и Varian 3900 и масс-спектрометра марки Varian Saturn 2100T. Изучена кинетика реакции окисления октена–1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в растворах ДМСО – H_2O и ДМФА – H_2O, рассмотрено влияние температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен–1, кислород). Исследована стабильность разработанных каталитических систем.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – разработаны эффективные смешанные каталитические системы на основе полимерметаллических комплексов $PdCl_2$-ПВП, со-катализаторов ($CuCl_2$-ПВП, $FeCl_3$-ПВП) и неорганических окислителей (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в бифазных водно-органических средах в инертной и кислородной атмосфере для окисления октена–1 в мягких условиях; изучена кинетика и установлены ключевые стадии, оптимальные условия и рассчитаны кинетические и активационные параметры процесса, исследована стабильность катализатора на основе полимерметаллического комплекса хлорида палладия(II) и ПВП.

Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы. Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лежать в основу производства практически важных кислородсодержащих соединений (оптически активных соединений, промежуточного продукта для получения полимеров, пластификаторов, стабилизаторов и других вспомогательных веществ) и продуктов целевого применения в разных отраслях народного хозяйства (синтетических поверхностно–активных и моющих веществ, синтетических топлив, смазочных масел и добавок к ним). При этом для такого производства процессы окисления проходят в мягких условиях, которые дают возможность сэкономить материальные ресурсы (доступное сырье, прямые методы синтеза среды, высокую селективность, снижение потерь сырья и продуктов, совмещение процессов), энергию, а также сократить или исключить вредные выбросы в окружающую среду.