

АНДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D073900 – Мұнайхимиясы

Бәкірова Ботагөз Санатқызы

Олефиндердің каталитикалық өзгерістері

Диссертациялық жұмыс оттегі және бейорганикалық тотықтырғыштармен сулы – органикалық орталарда октен – 1 екіфазалы тотығуына арналған палладий(II) хлориді, мыс(II) хлориді, темір(III) хлориді және поливинилпирролидон (әрі қарай ПВП) полимерметалдық кешенді қосылыстары (әрі қарай ПМКК) негізіндегі жаңа катализаторларды синтездеуге арналған. Синтезделген ПМКК жұмсақ жағдайларда октен – 1 октанон – 2 дейін сұйық фазалы бейорганикалық тотықтырғыштармен (KIO_4 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) және оттегімен тотығу реакциясында катализатор ретінде қолданылған. Каталитикалық жүйелер тұрақтылығына со – катализатор, температура, еріткіш табиғаты (диметилсульфоксид, диметилформамид), құрамдастардың концентрациясы әсері және каталитикалық жүйенің тұрақтылығы зерттелген. Барлық зерттеу жұмыстары алғаш рет өткізілген, нәтижелері Скопус(Scopus) және Thomson Reuters компанияларының ақпараттық базасы мәліметі бойынша нөлдік емес импакт – факторға ие журналда бір мақала ретінде, БҒСБК ұсынған журналдарда үш мақала ретінде, сонымен қатар пайдалы үлгіге ҚР патенті түрінде рәсімделген.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі. Бүгінгі таңда мұнайхимиясы саласында гетерогенді катализаторлар кеңінен қолданылады, алайда олардың белсенділігі мен талғампаздығы көбіне жоғары емес, сонымен қатар реакцияны жүргізу шарттары жоғары дәрежедегі энергия шығынын талап етеді. Жоғары белсенділік және талғампаздық, реакция өткізудің жұмсақ жағдайлары – гомогенді металл кешенді каталитикалық жүйелердің негізгі артықшылықтары. Олар сірке қышқылы өндірісі, метанолды карбонилдеу, этиленнен ацетальдегид, эпоксилдеу арқылы пропиленоксидін, алкендерді гидроформилдеу арқылы бутаналь және жоғары альдегидтерді алу секілді ірі тоннажды үдерістерде қолданыс тапқан. Палладий кешенді қосылыстарына және олефиндердің альдегид және кетондарға (Вакер үдерісі), кеталь және енол эфирлеріне дейін PdCl_2 және CuCl_2 ерітіндісінде тотығу үдерістеріне негізделген жаңа каталитикалық жүйелердің ашылуы каталитикалық жүйелерді түрлендіруге, жоғары α -олефин және циклоолефиндерден кетондарды синтездеу реакциясы жылдамдығын және талғампаздығын жоғарылатуға бағытталған зерттеу жұмыстарының жандануына себепкер. Әдебиеттерде көрсетілген үдерістердің кемшілігі – олардың жоғары энергия сыйымдылығы мен қымбат реагенттердің қолданылуы.

Реакция өнімдерінен катализаторды бөліп алу процедурасының қымбаттығы, соның нәтижесінде оларды қайта пайдалану мүмкіндігінің болмауы - гомогенді металл кешенді катализаторларды өнеркәсіпте кеңінен қолдану мүмкіндігін шектейді. Аталмыш проблема шешімін екіфазалы катализді пайдалану арқылы шешуге болады. Ұсыныс өткен ғасырдың 70 – жылдары тұз балқымаларындағы металл кешенді катализ және суда еритін катализаторлар үшін түскен болатын. Екіфазалы катализ қосалқы заттардың үлес салмағын төмендетеді және де ол экологиялық қолайлы еріткіштерді қолдануға бағытталған.

Қазақстан көмірсутектерді ірі көлемде шикізат ретінде тасымалдаушы болып табылады. Алайда Республикада көмірсутекті шикізатты тереңінен өңдейтін отандық технологиялар жоқ. Екіфазалы гомогенді катализ саласындағы зерттеу жұмыстарының жандануы органикалық және нәзік органикалық синтез үдерістеріне арналған жаңа катализаторларды іздеуге және дайындауға, қанықпаған көмірсутектерді тотықтыруда катализатор және со – катализатор рөлін атқаратын белсенді жаңа палладий – полимер кешенді қосылыстарының әрекет ету және түзілу механизмдері мен кинетикалық заңдылықтарын зерттеуге итермелейді.

Оттегі ортасында диметилсульфоксид(ДМСО) – су және диметилформамид(ДМФА) – су ерітінділерінде бағалы оттегіқұрамды қосылыстар алу мақсатында қанықпаған көмірсутектердің каталитикалық режимде тотығу реакциясындағы каталитикалық белсенді интермедиаттар табиғатын, оның кинетикасы және механизмін жүйелі түрде зерттеу жұмыстары бұған дейін жүргізілмеген.

Диссертациялық жұмыс мақсаты октен – 1 жұмсақ жағдайларда бейтарап және оттегі атмосферасында су – органикалық бифазалы орталарда тотығу үдерісі үшін PdCl_2 -ПВП полимерметалдық кешенді қосылысы, бейорганикалық тотықтырғыштар(KIO_4 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) және со – катализаторлар (CuCl_2 -ПВП, FeCl_3 -ПВП) негізіндегі тиімді аралас каталитикалық жүйелерді дайындау; үдерістердің кинетикасын зерттеу және негізгі сатыларын, қолайлы жағдайларын анықтау мен кинетикалық және белсендірілген параметрлерін есептеу болып табылады.

Аталмыш мақсатқа жету үшін төмендегідей міндеттер қойылған:

1) палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридтері және бірқатар бейорганикалық тотықтырғыштар негізіндегі полимерметалдық катализаторлар дайындау, олардың құрамы мен құрылымын зерттеу;

2) октен – 1 бейорганикалық тотықтырғыштар және оттегімен ДМСО- H_2O мен ДМФА- H_2O сулы – органикалық ерітінділерінде аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясын зерттеу, реакцияның негізгі өнімдерін анықтау;

3) ДМСО- H_2O және ДМФА- H_2O ерітінділеріндегі оттегімен октен – 1 аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясының кинетикасын зерттеу;

4) каталитикалық жүйе тұрақтылығына температура, құрамдастар концентрациясы (катализатор, со-катализатор, октен-1, оттегі) әсерін қарастыру;

5) дайындалған каталитикалық жүйелердің тұрақтылығын зерттеу.

Зерттеу нысаны: палладий(II), мыс(II), темір(III) полимерметалдық кешенді қосылыстары, октен - 1, бейорганикалық тотықтырғыштар, оттегі.

Ғылыми зерттеу тақырыбы: палладий(II), мыс(II), темір(III) полимерметалдық кешенді қосылыстары негізіндегі аралас каталитикалық жүйе қатысындағы октен – 1 бейорганикалық тотықтырғыш және оттегімен тотығу реакциясы

Зерттеу әдістері. Диссертациялық тақырып бойынша зерттеу жұмысын жүргізу барысында келесідей зерттеу және синтездеу әдістері қолданылған: кондуктометрия, потенциометрия, инфрақызыл спектроскопия, электрондық спектроскопия, газды хроматография, масс – спектроскопия, химиялық үлгілеу, химиялық кинетика әдістері. Тәжірибелер газөлшеуіш бюреткаға жалғанған, потенциометрлік құрылғымен жабдықталған «каталитикалық үйрек» типті ағыссыз термостатталған ағынсыз шыны қарқынды шайқалатын реакторда жүргізілді.

Зерттеу деректанулық база және материалдары катализатор синтездеу әдістеріне, оттегіқұрамды қосылыстарға дейін (кетондар, альдегидтер) әртүрлі қанықпаған көмірсутектердің тотығу үдерісіне катализатор, еріткіш табиғаты әсеріне, сонымен қатар аталмыш зерттеу жұмысына қатысты өзге де жаратылыстану саласы 100 әдебиет көздері құрайды.

Ғылыми жаңалығы:

– алғаш рет палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридтері және бірқатар бейорганикалық тотықтырғыштар негізіндегі полимерметалдық катализаторлар дайындалған, олардың құрамы мен құрылымын зерттелген;

– алғаш рет октен – 1 бейорганикалық тотықтырғыштар және оттегімен ДМСО-Н₂O мен ДМФА-Н₂O сулы – органикалық ерітінділерінде аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясы зерттелген, реакцияның негізгі өнімдерін анықталған;

3) алғаш рет ДМСО-Н₂O және ДМФА-Н₂O ерітінділеріндегі оттегімен октен – 1 аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясының кинетикасы зерттелген;

4) алғаш рет реакция жылдамдығына температура, құрамдастар концентрациясы (катализатор, со-катализатор, октен-1, оттегі) әсері температурасы и концентрации қарастырылған;

5) алғаш рет дайындалған каталитикалық жүйелердің тұрақтылығын зерттелген.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы: Алғаш рет палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридтері және ПВП негізіндегі кешенді қосылыстар синтезделген және оның құрамы, құрылымы зерттелген, термодинамикалық сипаттамалары (Гиббс энергиясы, энтальпия өзгерісі, энтропия өзгерісі) есептелген. Алынған кешенді қосылыстар сулы – органикалық ерітінділерде

жұмсақ жағдайларда октен – 1 бейорганикалық тотықтырғыштармен және оттегімен тотығу реакциясында катализатор ретінде сыналған. Реакцияның кинетикалық және белсендірілген сипаттамалары анықталған, октен – 1 оттегімен тотығу реакциясының қолайлы жағдайлары табылған.

Практикалық құндылығы. Октен – 1 оттегімен және бейорганикалық тотықтырғыштармен (KIO_4 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) $\text{PdCl}_2(\text{ПВП})$ – со-катализатор ($\text{CuCl}_2(\text{ПВП})$, $\text{FeCl}_3(\text{ПВП})$ со – катализатор ретінде қолданылған) дайындалған аралас каталитикалық жүйелер қатысындағы тотығу реакциясы мысалында көрсетілген гомогенді катализ саласында орындалған диссертациялық жұмыс нәтижелелерінің құндылығы – алынған нәтижелерді жұмсақ жағдайларда бағалы оттегіқұрамды қосылыстар (олар дәрілік заттар синтездеуге арналған улы емес еріткіштер, лак – бояу материалдары ретінде қолданылады, сонымен қатар спирт, органикалық қышқылдар және өзге де бірқатар өнімдер өндіруде маңызды жартылай өнім) синтездеуге пайдалана алу мүмкіндігінде. Катализатор ретінде пайдаланылатын палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридті тұздары және полимерлі лиганд – ПВП негізіндегі полимерметалдық кешенді қосылыстардың артықшылықтарын атап өту қажет:

- өндірісте суда нашар еритін палладий(II) хлоридін пайдаланатындықтан қанықпаған көмірсутектерді қышқылдық ортада тотықтырады, ал синтезделген полимерметалдық катализаторларды қолдану барысында реакцияны экологиялық қолайлы еріткіштерде (ПМКҚ суда, органикалық еріткіштерде жақсы ериді) өткізу мүмкіндігі бар. Палладий(II) хлоридін толықтай еріту үшін реакциялық ортаға тұз қышқылын қосады, ал ол өз кезегінде құрал – жабдықтардың жемірілуіне жағдай жасайды, сонымен қатар, хлоридқұрамды қосылыстар экологиялық қауіпті, зиянды заттар түзілуіне алып келеді, оған қатар хлорид иондары олефиндердің тотығу реакциясы жылдамдығын баяулатады;

- синтезделген катализаторлар – тұрақты, тұрақтылықты тексеру нәтижелері көрсеткендей, оларды кем дегенде бес рет қолдануға болады;

- ПВП түрлендірілген палладий(II) хлоридін катализатор ретінде пайдалану – бес айналымнан кейін де реакция талғампаздығы өзгермейді, бифазалы октен – 1 оттегімен 60-80 °C температура аралығында және атмосфералық қысымда оттегімен тотығу реакциясы нәтижесінде тек бір ғана өнім октанон – 2 түзіледі. Аталмыш дерек үлкен полимерлі лигандтармен тұрақты жиектеме (матрица) түзе отырып координация бағытын шектей тұрақтандырушы әсер көрсетуімен түсіндіріледі;

- палладий(0) эквивалентті күйіне дейін толықтай тотығуына көбіне мыс(II) хлоридінің стехиометрлік мөлшері жеткізкісиз болады, соның салдарынан реакциялық ортада Pd^0 түріндегі ауыспалы атомнан белсенді емес палладий металлы пайда болады; сонымен қатар, өндіріс қалдықтары су көздеріне төгілетіндіктен мыс иондары ондағы тірі ағзалардың тіршілік етуіне өте қауіпті, мұндағы атап өтер жағдай, қауіптілік мөлшермен емес, заттың табиғатымен анықталады. Жоғары молекулалық қосылыстар ластанған

көздерден металл иондарын полимерметалдық кешенді қосылыстар түрінде бөліп алатындығы белгілі;

- палладий(II) хлоридін ПВП полимерлі лигандымен түрлендіру катализатор құнын төмендетеді; модифицирование хлорида

- реакциялық ортадан өнімді бөлу оңайлығы (катализатордан реакция өнімін экстракция әдісі арқылы бөліп алынды, нәтижесінде органикалық ортада өнім, ал катализатор сулы фазада қалады).

Жоғарыда аталған мәліметтерге сүйене отырып диссертациялық жұмыста ұсынылған октен - 1 сулы – органикалық орталарда оттегі және бейорганикалық тотықтырғыштармен (KIO_4 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) жұмсақ жағдайларда тотығу үдерісі үлгісі «жасыл химия» талаптарына сәйкес келеді деп айтуға болады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

1. палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридтері және бірқатар бейорганикалық тотықтырғыштар негізіндегі полимерметалдық катализаторлар дайындалуы, олардың құрамы мен құрылымы зерттелуі;
2. октен – 1 бейорганикалық тотықтырғыштар және оттегімен $\text{DMCO-H}_2\text{O}$ мен $\text{DMFA-H}_2\text{O}$ сулы – органикалық ерітінділерінде аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясы зерттелуі, реакцияның негізгі өнімдерін анықталуы;
3. $\text{DMCO-H}_2\text{O}$ және $\text{DMFA-H}_2\text{O}$ ерітінділеріндегі оттегімен октен – 1 аралас катализаторлар қатысында тотығу реакциясының кинетикасы зерттелуі;
4. реакция жылдамдығына температура, құрамдастар концентрациясы (катализатор, со-катализатор, октен-1, оттегі) әсері температуры и концентрации қарастырылуы;
5. дайындалған каталитикалық жүйелердің тұрақтылығын зерттелуі.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 13 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- Скопус (Scopus) және Thomson Reuters компаниялары ақпараттық базасы мәліметтеріне сәйкес нөлдік емес импакт – факторға ие халықаралық ғылыми журналда жарияланған бір мақалада;

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған үш мақалада;

- шетелдік және республикалық халықаралық конференцияларда баяндалған сегіз тезисте;

- пайдалы үлгіге ҚР бір патентінде.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс құрылымына кіріспе, үш бөлім, қорытынды, сонымен қатар 100 атаудан тұратын қолданылған дереккөздер тізімі енеді. Жұмыс 100 бетте баяндалған, құрамына 72 сурет және 16 кесте кіреді.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша келесідей қорытынды жасалған:

1. Потенциометрлік және кондуктометрлік әдістермен палладий(II)-ПВП, мыс(II)-ПВП, темір(III)-ПВП полимерлі кешенді қосылыстарының түзілетіндігі, ПМКҚ синтездеудің қолайлы шарттарын табуға мүмкіндік беретін олардың құрамы, тұрақтылығы, зерттеліп отырған реакциялардың термодинамикалық сипаттамалары анықталған. ИҚ – спектроскопия және сканирлеуші электронды микроскопия әдістерімен ПВП полимерлі лигандының кешенді қосылысқа координациялануы және синтезделген кешенді қосылыстардың морфологиясы зерттелген.

2. Оттегі атмосферасында реакцияның қолайлы жағдайлары, өнімдері, кинетикасы волюмометрия, кинетика, ГХ және масс – спектроскопия әдістерімен зерттелген. $[Pd(II)(PVP)]:[Cu(II)PVP] / [Fe(III)PVP]:[C_8H_{16}] = 1:(5-10):22$ қолайлы құрамды каталитикалық жүйе тұрақтылығына және жылдамдығына температура, еріткіш, катализатор және со – катализатор табиғаты, октен – 1, оттегі және бірізді октен – 1 белгілі бір мөлшерін қосу әсері қарастырылған.

3. Октен – 1 конверсиясы және октанон – 2 шығымы үдерістің өту жағдайына тәуелді және соңғысы 2-84% құрады. Жүргізілген тәжірибелердің басым бөлігінде оттегінің максималды сіңірілуі 80 °С байқалды. Октен – 1 максималды конверсиясы және октанон – 2 жоғары шығымы ДМСО полярлы еріткіші қатысында байқалды. Көптеген тәжірибе нәтижелері көрсеткендей октанон – 2 (50-84 %) реакцияның негізгі өнімі болып табылады. ДМСО қатысында ТОН максималды саны 236 моль қышқыл/(моль Кт), а ТОФ максималды саны – 71 моль қышқыл/(моль Кт·ч) құрайды.

4. Реакцияның кинетикалық және белсендірілген сипаттамалары есептелген. Сулы – органикалық орталарда октен – 1 тотығу реакциясы координациялық тотығу – тотықсыздану механизмі бойынша келесідей сатылар арқылы өтеді: октанон – 2 түзе Pd(II)-ПВП октен–1 Pd(0)-ПВП дейін тотықсыздануы және Pd(0)-ПВП Pd(II)-ПВП дейін Cu(II)-ПВП немесе Fe(III)-ПВП кешенді қосылысымен тотығуы. Түзілген Cu(0) немесе Fe(I) Cu(II) немесе Fe(III) әрекеттесіп нәтижесінде Cu(I) немесе Fe(II) түзіледі, соңғылары оттегімен Cu(II) немесе Fe(III) түзеді.

Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау. Аталмыш диссертациялық жұмыста алға қойылған мақсатқа жету үшін қойылған міндеттер толыққанды орындалған. Палладий(II), мыс(II), темір(III) хлоридтері және ПВП негізіндегі ПМКҚ дайындалған, олардың құрамы және құрылымы анықталған. ПМКҚ құрамы анықталғаннан кейін оларды октен – 1 оттегі немесе бейорганикалық тотықтырғыштармен ДМСО–H₂O және ДМФА–H₂O сулы – органикалық ерітінділеріндегі тотығу реакциясында катализатор ретінде сыналған, реакция өнімдері газды хроматограф Shimadzu GC-17A және Varian 3900 және Varian Saturn 2100T үлгісіндегі масс – спектроскопия әдістері көмегімен сарапталған. ДМСО – H₂O және ДМФА – H₂O ерітінділеріндегі аралас катализаторлар қатысындағы оттегімен октен – 1 тотығу реакциясының кинетикасы зерттелген, каталитикалық жүйе тұрақтылығына температура және құрамдастар концентрациясы (катализатор,

со-катализатор, октен-1, оттегі) әсері қарастырылған. Дайындалған каталитикалық жүйе тұрақтылығы зерттелген.

Сонымен, диссертациялық жұмыс мақсаты орындалған - сулы – органикалық орталарда және оттегі бейтарап атмосферада октен – 1 жұмсақ жағдайларда тотығу үдерісіне арналған полимерметалдық кешенді қосылыстар PdCl_2 -ПВП, со-катализатор (CuCl_2 -ПВП, FeCl_3 -ПВП) және бейорганикалық тотықтырғыштар (KIO_4 , NaBrO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) негізіндегі тиімді аралас каталитикалық жүйелер дайындалған; үдерістің кинетикасы және негізгі сатылары, қолайлы жағдайлары анықталып, кинетикалық және белсендірілген сипаттамалары есептелген; палладий(II) хлориді және ПВП полимерметалдық кешенді қосылыс негізіндегі катализатор тұрақтылығы зерттелген.

Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау. Келтірілген диссертациялық жұмыс аясында ұсынылған шешім практикалық тұрғыдан маңызға ие оттегіқұрамды қосылыстар өндірісі (оптикалық белсенді қосылыстар, полимер, пластификатор, тұрақтандырғыш және өзге де қосалқы заттар алуға арналған аралық өнімдер) және ауыл шаруашылығы әртүрлі саласындағы мақсатты өнімдер алу (синтетикалық беттік белсенді және жуғыш заттар, синтетикалық отын, жағармайлар және олардың қоспалары) жолдарының негізі бола алады. Ескере кететін жайт, мұндай өндірістердегі тотығу үдерістері жұмсақ жағдайларда жүргізуге мүмкіндік алып, материалды ресурстарды (қолжетімді шикізат, ортаны жасаудың тікелей әдістері, жоғары талғампаздық, шикізат және өнім шығынының төмендігі, үдерістердің біртектілігі), энергияны үнемдеу, сонымен қатар қоршаған ортаға зиянды қалдықтарды шығару төмендігі немесе мүлдем болмауы.