

АННОТИРОВАННЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ
О РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА
ЭТАПЕ № 1

«Разработка каталитических систем для тандемных процессов»

Соглашение № 8449 от 31 августа 2012 г. .

Тема: «Тандемные реакции в нефтехимическом синтезе»

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ключевые слова: тандемные реакции, гидроаминометилирование, гидроформилирование, ацетоксилирование полиолов; реакции диоксида углерода, гидрокселирование ароматических фенолов, пероксид водорода

1. Цель проекта

1.1. *Основная проблема, на решение которой направлен проект*, - разработка процессов и каталитических систем для энергоэффективного получения продуктов нефтехимии с использованием тандемных реакций, которые включают в себя два или более различных преобразований в одной технологической схеме, требуют только одной единственной установки, одной загрузки исходных материалов, реактивов, и растворителей и позволяют избегать стадии выделения промежуточных продуктов. Минимизация отходов, уменьшение количества требуемых растворителей, реагентов, адсорбентов, энергии и сокращение числа лабораторных операций обеспечивают экономичность и экологичность процессов этого типа.

1.2. *Целью работы* является создание новых процессов и каталитических систем для тандемных превращений с участием одноуглеродных молекул (моно- и диоксида углерода) для получения ценных продуктов нефтехимии. Использование диоксида углерода позволяет вовлечь в химическую переработку это сырье, характеризующееся низкой стоимостью, легкостью транспортировки, отсутствием токсичности и взрывобезопасностью. В рамках работы на данном этапе решалась задача разработки каталитических систем для проведения следующих тандемных процессов с участием одноуглеродных молекул: реакции гидроформилирования - гидроаминометилирования с использованием в качестве формирующего агента смеси диоксида углерода и водорода (протекает через образование

синтез-газа в результате реакции обратного водяного сдвига); реакции гидроформилирования -ацетализации высших олефинов для получения ацеталей полиолов растительного происхождения (на примере ксилозы и гексозы); реакции гидроксирования ароматических соединений в фенолы с последующим образованием кислот или карбонатов при взаимодействии с диоксидом или монооксидом углерода.

2. Основные результаты проекта

2.1. Краткое описание полученных результатов

В рамках проекта проведен подробный анализ научно-технической литературы по отдельным стадиям исследуемых тандемных процессов. Основные усилия были направлены на выбор оптимальных компонентов соответствующих полифункциональных каталитических систем с учетом их совместимости между собой и остальными реагентами и эффективности на каждой стадии тандемной реакции. Для проведения исследования гидроаминотилирования с использованием диоксида углерода были выбраны системы, включающие в себя соединения родия и рутения в сочетании с солями, содержащими слабокоординированный хлорид-анион (соли лития, ионные жидкости). В качестве аминирующего агента и растворителя было предложено использовать раствор диметиламина в диметилформамиде. При тестировании монометаллических систем при температуре 140-200 °С и давлении 40-80 атм. было установлено, что максимальной активностью обладают рутениевые катализаторы, не содержащие дополнительных лигандов. Было показано, что использование системы $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{LiCl}$, ведет к образованию аминов нормального и изо-строения с выходом до 60% за 10 часов протекания реакции. Увеличение количества рутения по отношению к субстрату не приводит к существенному росту выхода аминов, а промотирует гидрирование олефина. Аналогичная закономерность наблюдается при увеличении температуры. Установлено, что указанные факты связаны с протеканием изомеризации олефина и образованием углеводородов с внутренними двойными связями, скорость гидрирования которых существенно выше, чем скорость гидроформилирования. Включение в каталитическую систему небольших количеств комплекса родия позволяет частично подавить данную тенденцию и обеспечивает возможность проведения реакции при более высоких температурах с большим выходом аминов.

Для синтеза ацеталей полиолов была выбрана система, состоящая из уксусной кислоты или кислой ионной жидкости в качестве катализатора ацетализации, и эффективного родиевого катализатора гидроформилирования. Была проведена оптимизация каталитической кислотной системы для ацетализации. Было установлено, что оптимальными свойствами обладают системы уксусная кислота-ксиллол и кислая ионная жидкость-ксиллол, обеспечивающее образование моноацеталей сахаров с выходом близким к количественному.

Показано, что при проведении ацетализации сахаров высшими альдегидами процесс протекает с заметной скоростью при температурах 120-130 °С с образованием растворимых в углеводородах моноацеталей ксилозы и глюкозы. Использование избытка альдегида и варьирование условий не позволяет получать диацетали. Применение системы уксусная кислота-ксилол и фосфинового комплекса родия в качестве катализатора гидроформилирования позволяет проводить «one-pot» синтез моноацетала из полиола и олефина при давлении синтез-газа всего 0.1 МПа с выходами от 45 до 80% в зависимости от природы олефина. Выход уменьшается с ростом длины углеродной цепи олефина.

Для получения гидроксикарбоновых кислот из ароматических соединений на основе анализа литературных данных были выбраны системы, характеризующиеся основными свойствами, такие как карбонат калия и оксид магния. Для проведения процесса первой стадии – гидроксирования, был выбран ряд титансодержащих молекулярных сит, таких как TS-1, Ti-TUD и др. Было показано, что оптимальным катализатором гидроксирования бензола и фенола является титаносиликалит TS-1. При использовании пероксида выход фенола из бензола и бисфенолов из фенола достигают 16 % и 80% соответственно. Для получения гидроксикарбоновых кислот в одну стадию использованы титансодержащие катализаторы в сочетании с комплексом пероксида водорода с карбонатом в сверхкритическом диоксиде углерода.

На основе проведенной работы предложен план экспериментальных работ для оптимизации протекания процессов с участием разработанных каталитических систем.

2.2. Описание новизны научных результатов.

Впервые показано, что процесс гидроаминометилирования с участием диоксида углерода протекает в диметилформамиде с высокими скоростями в присутствии галогенид-анионов и комплексов рутения. Предложена новая каталитическая система для данного процесса, включающая в себя наряду с комплексом рутения комплекс родия.

Впервые осуществлен процесс получения моноацеталей полиолов растительного происхождения (глюкоза, ксилоза) с использованием олефинов. Предложена каталитическая система на основе кислотного полярного растворителя (уксусная кислота, ионная жидкость) и комплекса родия, позволяющая проводить указанный процесс с высокими выходами.

Впервые осуществлено получение карбоновых кислот фенолов в процессе гидроксирования и последующего карбоксилирования ароматического субстрата с использованием сверхкритического диоксида углерода.

2.3. Сопоставление с результатами аналогичных работ мирового уровня.

В литературе имеется ограниченное число работ лишь по первому из изучаемых процессов – гидроаминометилированию. В работе [1] была предложена система

аминометилирования с использованием диоксида углерода в толуоле, что не позволяло проводить реакцию с высшими олефинами. В работах [2-6] были описаны катализаторы гидроформилирования с использованием диоксида углерода, однако для высших углеводородов скорость реакции также была существенно ниже, чем получена нами. Для получения ацеталей глицерина из олефинов и самого полиола была предложена система, содержащая комплекс родия с бидентантным фосфином, позволяющая достигать высоких выходов соответствующего ацетала в присутствии толуолсульфокислоты. Для твердых полиолов растительного происхождения, получаемых из непищевой биомассы – целлюлозы, данные о таких процессах отсутствуют. Данные об эффективной ацетализации указанных субстратов с применением высших альдегидов присутствуют лишь в патентной литературе. Как правило, выходы в этом случае существенно ниже, чем для низших альдегидов.

Для гидроксирования имеются данные по применению титансодержащих цеолитов в гидроксировании фенола и небольшое число данных – бензола. Данные о тандемных процессах отсутствуют.

В связи с этим можно утверждать, что полученные результаты являются пионерскими и соответствуют мировому уровню развития науки в данной области.

1. Srivastava V. K., Eilbracht P. Ruthenium carbonyl-complex catalyzed hydroaminomethylation of olefins with carbon dioxide and amines. // *Catal. Commun.* - 2009. - V. 10. - P. 1791-1795.
2. Tominaga K.I., Sasaki Y. Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide. // *Catal. Commun.* - 2000. - V. 1. - № 1-4. - P. 1-3.
3. Tominaga K.I., Sasaki Y. Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant. // *J. Mol. Catal., A: Chem.* - 2004. - V. 220. - № 2. - P. 159-165.
4. Tominaga K.I., Sasaki Y. Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids. // *Chem. Lett.* - 2004. - V. 33. - № 1. - P. 14-15.
5. Tominaga K.I., Sasaki Y. Hydroformylation with carbon dioxide using ionic liquid media. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* - 2004. - V. 153. - P. 227-232.
6. Tominaga K.-i. An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids. // *Catal. Today.* - 2006. - V. 115. - № 1-4. - P. 70-72.

3. Назначение и область применения результатов проекта

3.1. Описание областей применения полученных результатов. Полученные данные по особенностям протекания исследуемых тандемных процессов гидроаминометилирования, получения ацеталей сахаров, ароматических гидрокси-кислот предназначены для разработки соответствующих технологий получения аминов, ацеталей полиолов, производных ароматических кислот в промышленности нефтехимического и основного органического синтеза, переработке растительной биомассы. Разрабатываемые каталитические системы могут быть также использованы в промышленности тонкого органического синтеза, в частности при получении лекарственных препаратов. На основе полученных результатов по

окончании проекта предполагается формирование технических заданий на проведение прикладных НИР, а в последствии - опытно-технологических работ по разработке соответствующих технологических процессов.

4. Перспективы развития исследований

Проводимое исследование должно завершиться на втором этапе оптимизацией условий проведения указанных процессов и позволить перейти на стадию прикладного НИР для разработки основ соответствующих технологий.

Участие в ФЦП способствовало формированию партнерств с рядом вузов РФ (в частности. С Ивановским государственным университетом, РГУ нефти и газа) и учреждениями академии наук (ИНХС РАН)

В настоящее время в коллективе ведется ряд проектов по созданию эффективных гетерогенизированных катализаторов гидроформилирования с использованием стандартного формирующего агента (монооксид углерода - водород) для получения альдегидов. В 2012 году был завершен проект по разработке катализаторов гидроформилирования для проведения процесса гидроаминометилирования с применением метилформиата.

Наибольшей отдаче для развития в России технологий в области проводимого исследования может способствовать сотрудничество со странами ЕС (в первую очередь Германия, Голландия) и США. Существенное значение для выхода с конечной технологией переработки биосырья (полиолов) на региональные и глобальные рынки может иметь сотрудничество с такими странами как Украина и Китай

5. Опыт закрепления молодых исследователей – участников проекта (этапа проекта) в области науки, образования и высоких технологий

Закреплены следующие специалисты:

Золотухина Анна Владимировна, 1987 года рождения, зачислена на должность мнс Исполнителя.

Проректор МГУ

имени М.В.Ломоносова

В.Е. Подольский

Руководитель Проекта,

ведущий научный сотрудник

С.В. Кардашев

