

КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ БУТЕНА-1 В МЕТИЛЭТИЛКЕТОН

М.М. Агагусейнова, Г.И. Амануллаева, З.Э. Байрамова

Минира Магомед Али Кызы Агагусейнова*, Гюнель Исак кызы Амануллаева,
Захра Элхан кызы Байрамова

Кафедра химической технологии неорганических веществ, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, просп. Азадлыг 20, Баку, Азербайджанская Республика, AZ1010

E-mail: minira_baku@yahoo.com, emenullayevag@gmail.com, quliyevazehra@mail.ru*

Разработаны доступные и простые металлокомплексные системы каталитического окисления непредельных углеводородов. Показано, что эти системы катализируют селективное жидкофазное окисление бутена-1 в метилэтилкетон молекулярным кислородом при низкой температуре и атмосферном давлении. Наилучшие результаты были выявлены при использовании хлорида одновалентной меди $Cu(I)Cl$. Катализатор для получения метилэтилкетона представляет бинарную систему, содержащую при мольном соотношении 2:1 комплексы хлоридов меди и палладия. В качестве лиганда используется гексаметилфосфорамид, а комплекс хлорида палладия в качестве дополнительного комплексообразующего агента содержит бензонитрил. Разработан комбинированный катализатор, позволяющий проводить реакцию окисления бутена до метилэтилкетона в мягких условиях (низкой температуре, атмосферном давлении) с высокими селективностью и выходом целевого продукта. Предложенная бинарная система способна координировать молекулярный кислород и бутен-1, и, тем самым, появляется возможность вести реакцию окисления не непосредственно между бутен-1 и O_2 , а с помощью специфической системы сложного катализатора, позволяющего реагировать им друг с другом в активированном координированном состоянии. Исследованы абсорбционные свойства синтезированных на основе переходных металлов катализаторов и установлена активация молекулярного кислорода и бутена-1. В результате взаимодействия координированных кислорода и бутена-1 становится возможным проведение реакции окисления до метилэтилкетона в мягких условиях. Специфической особенностью предложенного бинарного катализатора является необратимая абсорбция молекулярного кислорода. Мягкие условия протекания реакции значительно уменьшают количество побочных продуктов и упрощают стадию получения и выделения основного продукта – метилэтилкетона. Вследствие того, что абсорбция O_2 необратима, и возможно легкое удаление избыточного количества O_2 после образования кислородного комплекса, то разработанный метод имеет преимущество и с точки зрения безопасности.

Ключевые слова: активация молекулярного кислорода, жидкофазное окисление, координационные соединения, переходные металлы

CATALYSTS OF OXIDATION REACTION OF BUTENE-1 TO METHYLETHYLKETONE

M.M. Agaguseynova, G.I. Amanullayeva, Z.E. Bayramova

Minira M. Agaguseynova*, Gunel I. Amanullayeva, Zehra E. Bayramova

Department of Chemical Technology of Inorganic Substances, Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadlyg ave., 20, Baku, AZ1010, Republic of Azerbaijan

E-mail: minira_baku@yahoo.com, emenullayevag@gmail.com, quliyevazehra@mail.ru*

The available and simple metal complex systems of catalytic oxidation of unsaturated hydrocarbons were developed. It is shown that these systems catalyze the selective liquid-phase oxidation of butene-1 to methyl ethyl ketone by molecular oxygen at low temperature. The best results were revealed using Cu(I)Cl monovalent chloride. The catalyst for the production of methylethylketone is a binary system containing complexes of copper and palladium chloride at a molar ratio of 2:1. Hexamethylphosphoramide is used as the ligand and palladium chloride complex as an additional complex contains benzonitrile. A combined catalyst has been offered. It allows to carry out the oxidation reaction of butene to methyl ethyl ketone under mild conditions (low temperature, atmospheric pressure) with high selectivity and yield of the desired product. The proposed binary system is able to coordinate molecular oxygen and butene-1, and thus it becomes possible to conduct the oxidation reaction not directly between butene-1 and O₂, and using a specific complex catalyst system allowing them to react with each other in an activated coordinated state. Absorption properties of catalysts synthesized on the bases of transition metals have been studied and activation of molecular oxygen and butane-1 has been determined. As a result of interaction of coordinated oxygen and butane-1 it is possible to carry out oxidation reaction to methylethylketone in mild condition. The specific feature of the offered binary catalyst is irreversible absorption of molecular oxygen. Mild conditions of the reaction proceeding decreases considerably amount of by-products and simplify obtaining and separation of the main product-methylethylketone. Due to the fact that the absorption of O₂ is irreversible and it is possible to easily remove the excess amount of O₂ after the formation of the oxygen complex. The developed method has the advantage from the point of view of safety.

Key words: molecular oxygen activation, liquid-phase oxidation, coordination compounds, transition metals

Для цитирования:

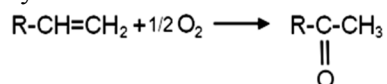
Агагусейнова М.М., Амануллаева Г.И., Байрамова З.Э. Катализаторы реакции окисления бутена-1 в метилэтилкетон. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 53–57

For citation:

Agaguseynova M.M., Amanullayeva G.I., Bayramova Z.E. Catalysts of oxidation reaction of butene-1 to methylethylketone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 53–57

В настоящее время во многих странах кетоны получают путем окисления алкенов по методу «Вакер-Шмидт» в присутствии водных растворов хлоридов *d*-элементов. В ходе реакции в качестве побочных продуктов образуются хлорорганические продукты, которые затрудняют технологию выделения кетона из реакционной массы.

Прямое жидкофазное окисление алкенов до соответствующих кетонов, протекающее по схеме, является наиболее перспективным методом, протекающим с высокой селективностью, в одну стадию и в мягких условиях.



Эффективными катализаторами процесса окисления пропилена являются водные растворы фосфорномолибденванадиевых гетерополикислот и фосфорная кислота, благодаря которым выход ацетона достигает 90%. К сожалению, окисление

бутена-1 и высших алкенов (с числом атомов углерода 5 и выше) в этих каталитических системах протекает с неудовлетворительным выходом целевого продукта из-за низкой степени абсорбции исходных алкенов в водных растворах. Поэтому нами проведены исследования по нахождению простых каталитических систем, имитирующих свойства металлокомплексов макроциклических лигандов, которые позволили бы проводить селективное окисление высших алкенов с высокими выходами целевых продуктов.

Анализ литературных данных показывает, что для практического применения целесообразно в качестве окисляющих агентов использовать синтетически полученные комплексы и разработать методы их эффективного синтеза с целью получения стабильных кислородных комплексов переходных металлов [1-6].

Целью настоящего исследования является изучение возможности проведения реакции полу-

чения метилэтилкетона из бутена-1 с высокой селективностью и высокими выходами.

В настоящей работе синтезированы новые перспективные катализаторы, которые готовили растворением безводных хлоридов переходных металлов [M = Fe(II), Co(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Pd(II)] в гексаметилфосфорамиде. В качестве модифицирующих лигандов были использованы нитрилы.

В емкость объемом 500 мл со шлифованной пробкой ввели 5 г, 50 ммоль Cu(I)Cl (ГОСТ 4164-79) безводного хлорида одновалентной меди и 212 г растворителя – гексаметилфосфорамид-ГМФА (Aldrich H11602) для приготовления раствора комплекса Cu(I)Cl·ГМФА. Далее в другую емкость объемом 500 мл со шлифованной пробкой ввели 1,3 г, 7 ммоль Pd(II)Cl₂ (ТУ 2625-048-00205067-03), 170 г бензонитрила-C₆H₅CN (ACROS 10554) для приготовления раствора комплекса Pd(II)Cl₂·C₆H₅CN. Затем оба раствора перенесли в реактор объемом 1 л для приготовления раствора катализатора 500 мл, содержащего 0,1 моль/л Cu(I)Cl и 0,015 моль/л Pd(II)Cl₂. Через этот раствор было пропущено 1000 мл молекулярного кислорода при температуре 25 °С и давлении 1 атм. Кислород 430 мл, 19 ммоль был поглощен с образованием раствора, содержащего кислородный комплекс с концентрацией 0,038 моль/л. Затем через раствор был пропущен азот, в результате был удален только кислород, оставшийся в газовой фазе реактора, и физически растворенный кислород, а удаление связанного O₂ из кислородного комплекса в растворе не наблюдалось. После этого был пропущен через раствор бутен-1 (ТУ 2411-177-05766801-2015) объемом 1000 мл при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

Бутен-1 объемом 550 мл, 25 моль был поглощен с образованием раствора с концентрацией Б-1 0,014 моль/л. Сразу после этого раствор был нагрет до 80 °С, реакция продолжалась 1 и 2 ч, затем раствор охлаждали и анализировали образовавшиеся продукты методом газовой хроматографии. В результате было найдено, что МЭК образовался в количестве 2,2 г (31 ммоль) после 1 ч и 2,5 г (35 ммоль) после 2 ч. Выход МЭК увеличился и составил 80% через 1 ч и 82% через 2 ч.

По такой методике были синтезированы и другие катализаторы.

Исследование абсорбционных свойств этих катализаторов показало, что многие из них удовлетворительно абсорбируют кислород при комнатной температуре (рис. 1).

В случае Cu(I) количество абсорбируемого кислорода достигает максимума при 0,015 моль/л

(180 мл), при этом связывание кислорода происходит по истечении 60 мин. Исследования по определению абсорбционных свойств показали, что сродство к кислороду комплексов 1 изменяется в зависимости от характера комплексообразователя в следующем порядке: Cu(I) > Fe(II) > Co(II). В качестве модифицирующих лигандов применяли ацетонитрил (АН), пропионитрил (ПН) и бензонитрил (БН).

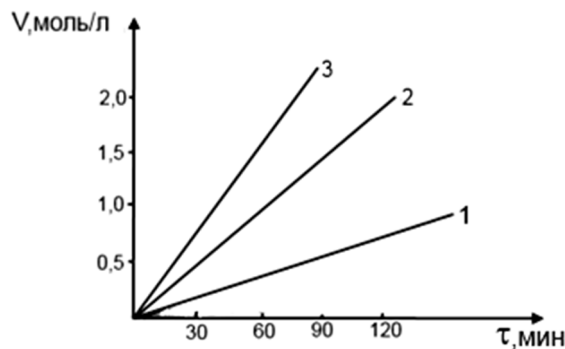


Рис. 1. Поглощение кислорода (V, моль/л) комплексами MCl_n·ГМФА при T = 20 °C: 1 – Co(II); 2 – Fe(II); 3 – Cu(I)
Fig. 1. Absorption of oxygen (V, mol/l) by MCl_n·HMPA complexes at T = 20 °C: 1 – Co(II); 2 – Fe(II); 3 – Cu(I)

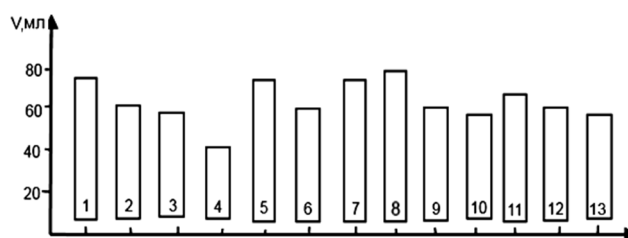


Рис. 2. Гистограмма абсорбции Б-1 различными абсорбентами при комнатной температуре в течение 120 мин. 1 – ГМФА, 2 – ацетонитрил (АН), 3 – пропионитрил (ПН), 4 – бензонитрил (БН), 5 – PdCl₂·ГМФА, 6 – PdCl₂·2АН, 7 – PdCl₂·ГМФА·АН, 8 – PdCl₂·ГМФА·БН, 9 – PdCl₂·ГМФА·ПН, 10 – CuCl₂·ГМФА·АН, 11 – ZnCl₂·ГМФА·АН, 12 – ZnCl₂·ГМФА·ПН, 13 – ZnCl₂·ГМФА·БН

Fig. 2. Histogram of B-1 absorption with various absorbents at room temperature for 120 min. 1 – HMPA, 2 – acetonitrile (AN), 3 – propionitrile (PN), 4 – benzonitrile (BN), 5 – PdCl₂·HMPA, 6 – PdCl₂·2AN, 7 – PdCl₂·HMPA·AN, 8 – PdCl₂·HMPA·BN, 9 – PdCl₂·HMPA·PN, 10 – CuCl₂·HMPA·AN, 11 – ZnCl₂·HMPA·AN, 12 – ZnCl₂·HMPA·PN, 13 – ZnCl₂·HMPA·BN

На рис. 2 изображена гистограмма абсорбции Б-1 этими катализаторами в различных растворителях при комнатной температуре в течение 120 мин. Б-1 хорошо растворяется в апротонных растворителях и в некоторых комплексах. Изучение кинетических закономерностей абсорбции Б-1 комплексами Zn(II)Cl₂, Cu(II)Cl₂ и Pd(II)Cl₂ показало, что самое высокое значение абсорбции – у палладиевого комплекса с ГМФА и бензонитрилом в апротонных растворителях и в некоторых ком-

плексах. Поглощение Б-1 палладиевым комплексом увеличивается с ростом температуры до 60 °С и времени реакции до 90 мин (рис. 3, кривая 3). Этот комплекс образуется при комнатной температуре. Через него пропускали при различных значениях времени и температуры Б-1.

При координации бутена-1 происходит его активация. $\text{Cu(I)Cl}\cdot\text{ГМФА}$ и $\text{Pd(II)Cl}_2\cdot\text{ГМФА}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ растворяют в ГМФА, через полученный раствор пропускают воздух, удаляют избыток кислорода, после чего начинают подачу в раствор бутена-1.

Активированный бутен-1 окисляется координированным кислородом с образованием МЭК при температуре 80 °С и атмосферном давлении.

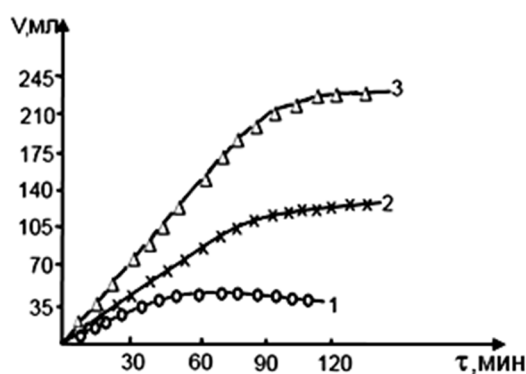


Рис. 3. Кинетика поглощения Б-1 комплексом $\text{PdCl}_2\cdot\text{ГМФА}\cdot\text{БН}$; Температура, °С: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60

Fig. 3. The kinetics of B-1 absorption by the complex $\text{PdCl}_2\cdot\text{HMPA}\cdot\text{BN}$; Temperature, °C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60

Высокая селективность по метилэтилкетону (МЭК) наблюдается во всем температурном интервале 50-100 °С (рис. 4). С практической точки зрения наиболее приемлемыми условиями ведения реакции является 70-80 °С, $\tau = 145$ мин, $\text{M(ком.3)}:\text{M(ком.2)} = 2:1$, растворитель-ГМФА. Конверсия Б-1 составила 91, а селективность по МЭК – 85 мас %.

По завершении реакции катализаторы Cu(I) и Pd(II) не теряют свою активность, бутенирование и окисгенирование можно проводить повторно. Высокая селективность по МЭК в мягких условиях, одностадийность, небольшие расходы хлоридов переходных металлов, простота выделения целевого продукта и безопасность процесса являются его преимуществами и открывают большую возможность для применения в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рябов В.Д., Чернова О.Б.** Синтетические методы органической химии. Реакции окисления. М.: Издательство РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2004. 41 с.

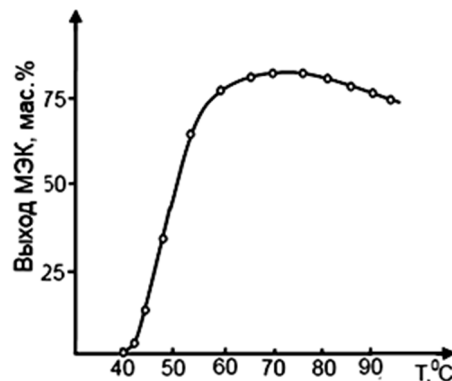


Рис. 4. Зависимость выхода (мас.%) МЭК от температуры реакции окисления

Fig. 4. Dependence of the MEK yield (mass %) from the oxidation reaction temperature

ВЫВОДЫ

Разработан комбинированный катализатор, позволяющий проводить реакцию окисления бутена в метилэтилкетон в мягких условиях (низкая температура, атмосферное давление) с высокой селективностью и выходом основного продукта.

Предложенная бинарная система способна координировать молекулярный кислород и бутен-1, и тем самым появляется возможность вести реакцию окисления не непосредственно между бутен-1 и O_2 , а с помощью специфической системы сложного катализатора, позволяющего реагировать им друг с другом в активированном координированном состоянии.

Преимуществами предложенной системы является проведение реакции при температурах близких к комнатной под атмосферным давлением и с высоким выходом.

В связи с тем, что реакция протекает в мягких условиях, то и количество побочных продуктов, и стадия получения, включающая последующую очистку, значительно упрощается.

Более того, так как O_2 абсорбируется селективно, то даже при использовании воздуха в качестве источника O_2 достигается та же эффективность.

Так как абсорбция O_2 необратима, и возможно легкое удаление избыточного количества O_2 после образования кислородного комплекса, то разработанный метод имеет преимущество и с точки зрения безопасности.

REFERENCES

1. **Ryabov V.D., Chernov O.B.** Synthetic methods of organic chemistry. Oxidation reactions. M.: Publishing house of the RGU of oil and gas. THEM. Gubkin. 2004. 41 p. (in Russian).

2. **Агагусейнова М.М., Джаббарова Н.Э.** Кислородные комплексы переходных металлов с молекулярным кислородом. Баку: изд-во «Элм». 2012. 200 с.
3. **Агагусейнова М.М., Джаббарова Н.Э.** Координационные соединения переходных металлов в катализе. Баку: Изд-во «Элм». 2006. 244 с.
4. **Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н., Салманова Н.И.** Патент 20090089. Азербайджанская Республика. Катализатор для получения метилэтилкетона. Опубликовано 27.09.2008. 9 с.
5. **Сулимов А.В., Федосов А.Е.** Методы получения катализаторов жидкофазного окисления органических соединений пероксидом водорода. *Катализ в промышленности*. 2007. 2. С. 33-36.
6. **Gang Li, Xiangsheng Vang, Xinven Guoa, Song Liu, Qi Zhaob, Xinlie Baob, Liwu Lin.** Titanium species in titanium silicalite TS-1 prepared by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*. 2001. 71. P. 195.
2. **Agaguseynova M.M., Jabbarova N.E.** Oxygen complexes of transition metals with molecular oxygen. Baku: Elm Publishing House. 2012. 200 p. (in Russian).
3. **Agaguseynova M.M., Jabbarova N.E.** Coordination compounds of transition metals in catalysis. Baku: Elm Publishing House. 2006. 244 p. (in Russian).
4. **Agaguseynova M.M., Abdullaeva G.N., Salmanova N.I.** The patent is 20090089. The Republic of Azerbaijan. Catalyst for the production of methyl ethyl ketone. Published 27.09.2008. 9 p. (in Russian).
5. **Sulimov A.V., Fedosov A.E.** Methods for the preparation of catalysts for liquid-phase oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Katalis v Promyshlennosti*. 2007. 2. P. 33-36 (in Russian).
6. **Gang Li, Xiangsheng Wang, Xinwen Guoa, Song Liu, Qi Zhaob, XinlieBaob, Liwu Lin.** Titanium species in titanium silicalite TS-1 prepared by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*. 2001. 71. P. 195.

Поступила в редакцию 24.10.2017
Принята к опубликованию 11.01.2018

Received 24.10.2017
Accepted 11.01.2018