

**Московский государственный университет имени  
М.В.Ломоносова**

**Химический факультет**

Кафедра химии нефти и органического катализа

Утверждено методической  
комиссией кафедры химии  
нефти и органического  
катализа

Э.А.Караханов, А.Л.Максимов, Ю.С.Кардашева

**«ТАНДЕМНЫЕ ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ»**

**МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ В  
СПЕЦПРАКТИКУМЕ ПО НЕФТЕХИМИИ**

МОСКВА 2013

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
Задача 1. Гидроаминометилирование олефинов.....	4
Методики экспериментов .....	5
Приготовление 25%-ного раствора диметиламина (ДМА) в ДМФА.....	5
Методика проведения каталитического эксперимента в среде синтез-газа. ....	5
Методика проведения каталитического эксперимента в среде диоксид углерода – водород .....	6
Задача 2. Получение ацеталей полиолов растительного происхождения.....	7
Методики экспериментов .....	8
Синтез нониловых ацеталей ксилозы конденсацией с нонаналем в ледяной уксусной кислоте.....	8
Синтез нониловых ацеталей ксилозы путем тандемного гидроформилирования-ацетализации октена в среде синтез-газа.....	9

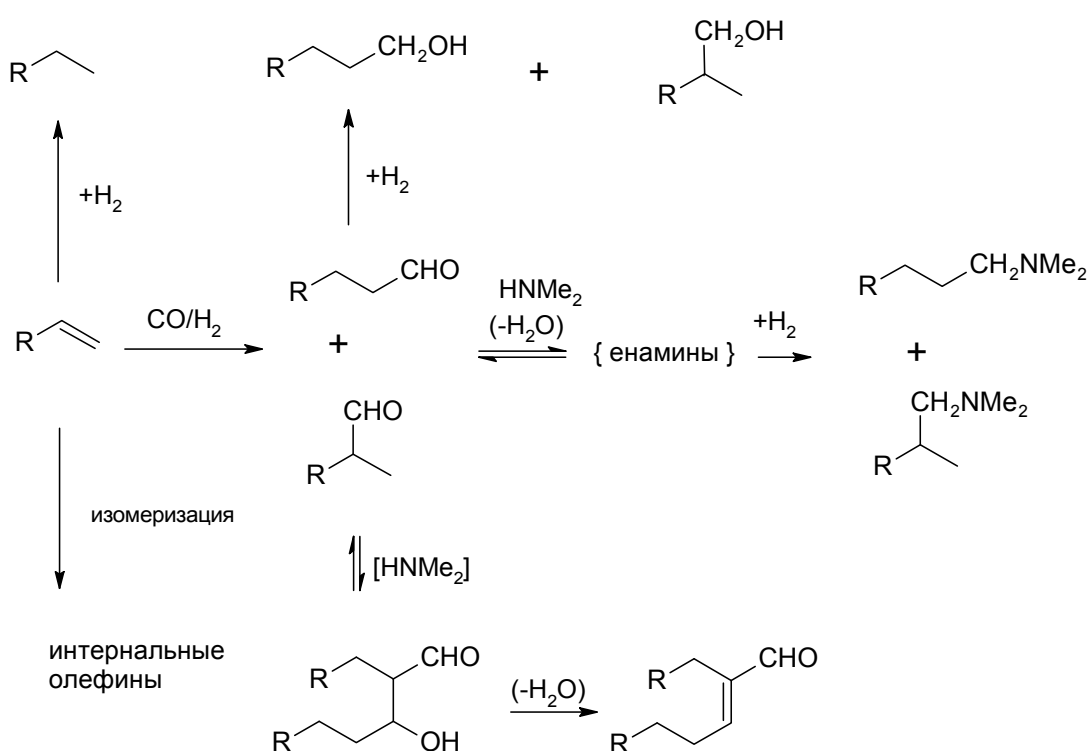
## ВВЕДЕНИЕ

Создание новых процессов для нефтехимического синтеза неразрывно связано с повышением энергоэффективности, сокращением числа стадий и технологических операций, минимизацией отходов, уменьшением количества растворителей, реагентов, адсорбентов и др. Выполнение этих требований возможно при использовании специальных каталитических систем, обеспечивающих образование нескольких связей и усложнение структуры получаемого продукта с высокой добавленной стоимостью за один прием в результате тандемного процесса. Тандемные реакции, комбинируя два или больше различных преобразований в одной технологической схеме, без изменения условий реакции требуют только одной единственной установки, одной загрузки исходных материалов, реактивов, и растворителей и позволяют избегать стадии выделения промежуточных продуктов. Реакция гидроформилирования весьма перспективна с точки зрения построения на её основе таких процессов, так как продукты оксосинтеза – альдегиды - вследствие «химической универсальности» альдегидной группы, являются ценным сырьем для синтеза спиртов, производных карбоновых кислот, продуктов альдольной конденсации, аминов. Подбор соответствующих каталитических систем позволяет в ряде случаев получать указанные продукты непосредственно в условиях гидроформилирования без выделения образующегося промежуточного альдегида. Классический пример такого превращения – образование спиртов в SHOP процессе непосредственно из синтез-газа и олефинов. Тандемное гидроформилирование алкенов с участием O-нуклеофилов приводит к образованию ацеталей, (если процесс проводится в присутствии спиртов или ортоэфиров), применение N-нуклеофилов приводит к получению азотсодержащих органических соединений, в частности – аминов.

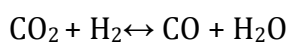
Данная методическая разработка предназначена для студентов 4-5 курса химического факультета МГУ и магистрантов, обучающихся на химическом факультете. Цель работы: познакомить студентов с особенностями проведения тандемных реакций с использованием синтез-газа. Особенностью работы является ознакомление студента как с процессами гидроформилирования, аминирования, ацетализации по отдельности, так и демонстрация преимуществ проведения указанных процессов в одном реакторе.

## ЗАДАЧА 1. ГИДРОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ.

Гидроформилирование алкенов в присутствии аминов получило название гидроаминаметилирование. Эта тандемная реакция представляет собой последовательность трёх стадий: гидроформилирования олефина в альдегиды нормального и изо-строения, конденсации образовавшихся альдегидов с первичными или вторичными аминами с образованием енаминов или иминов, соответственно, и финального гидрирования с образованием насыщенных вторичных или третичных аминов.



В рамках работы реакция гидроаминаметилирования будет осуществляться в двух вариантах – в среде синтез-газа и при условии замены монооксида углерода на  $\text{CO}_2$ . В этом случае в указанный процесс включается еще одна реакция - обратная реакцию водяного сдвига, которая представляет собой взаимодействие водорода с диоксидом углерода с образованием смеси газов, основной составляющей которой является монооксид углерода:



Совмещение этой реакции с реакцией гидроаминаметилирования позволит сместить равновесие в сторону монооксида углерода и продуктов его взаимодействия с олефинами и вторичными аминами даже при относительно низких температурах (до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Ознакомиться с особенностями проведения каталитических процессов при повышенном давлении. Сравнить результаты проведения реакции гидроаминометилирования олефинов в среде синтез-газа и при использовании смеси диоксид углерода-водород.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ 25%-НОГО РАСТВОРА ДИМЕТИЛАМИНА (ДМА) В ДМФА.

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещали твердую щелочь (KOH или NaOH) и прикапывали 40%-ный водный раствор диметиламина. Выделяющийся газообразный диметиламин пропускали в охлаждаемый льдом сосуд с диметилформамидом. Массовая доля накопленного ДМА в растворе определялась по изменению массы диметилформамида и контролировалась с использованием ГЖХ.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СРЕДЕ СИНТЕЗ-ГАЗА.

Реакцию проводят в автоклаве «Parr Instrument» (объем 0,1 л), снабженном турбинной мешалкой (1500 об/мин), датчиком давления и устройствами для термостатирования, при давлении синтез-газа от 0,6 до 4 МПа ( $H_2/CO=1$ ) и температуре от 80 до 170°C. В автоклав загружают соответствующее количество  $Rh(acac)(CO)_2$  или  $Ru_3(CO)_{12}$  (или их смеси), 1,3 мл толуола или 1,3 мл диметилформамида (или 1,3 мл 25%-ного раствора диметиламина в диметилформамиде), 0,61 ммоль олефина, рассчитанное количество лиганда. Затем автоклав заполняют смесью водорода и монооксида углерода до рабочего давления и нагревают до требуемой температуры. Реакцию ведут при постоянном перемешивании в течение заданного времени (от 0,5 до 6 ч). Затем автоклав охлаждают до комнатной температуры, давление снижают до атмосферного, добавляли 0,61 ммоль соответствующего внутреннего стандарта. Анализ продуктов проводят методами ГЖХ и масс-спектрометрии.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В СРЕДЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА – ВОДОРОД

Реакцию проводят в автоклавах объемом 50 мл, снабженных магнитной мешалкой и краном для закачки газов. Для нагрева используются печи, оборудованные термопарами и устройствами для контроля температуры. В автоклав загружают 0,0255 г (0,1 ммоль металла)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 0,0191 г (0,4 ммоль)  $\text{LiCl}$ , 0,6 мл 25% раствора ДМА в ДМФА (3 ммоль), 2,4 мл диметилформамида и 0,3 мл (0,2 г, 2,4 ммоль) гексена. Затем автоклав заполняют смесью водорода и углекислого газа ( $\text{H}_2/\text{CO}_2=1/1$ ) до давления 5 МПа, нагревают до 150°C и включают мешалку. Реакцию ведут в течение 10 часов при равномерном перемешивании. После окончания реакции, автоклав охлаждают до комнатной температуры, давление снижают до атмосферного, добавляют соответствующее количество внутреннего стандарта. Анализ продуктов проводят методами ГЖХ и масс-спектрометрии.

## Задача 2. ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЕЙ ПОЛИОЛОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ.

### ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Осуществить синтез ацеталей полиолов растительного происхождения (глюкозы или ксилозы) двумя способами – прямой конденсацией альдегида и спирта, а также – с использованием тандемного гидроформилирования-ацетализации олефина в среде синтез-газа.

Альдегиды, образующиеся в результате гидроформилирования, могут быть также использованы для синтеза и другого типа ценных химических продуктов – ацеталей полиолов растительного происхождения. Ацетали представляют интерес как компоненты моторных топлив, улучшающие их экологические характеристики за счет увеличения теплоты сгорания и повышения октанового числа. Ацетали многоатомных спиртов также являются компонентами низкотемпературных смазочных масел. Образование указанных производных протекает в присутствии кислотных катализаторов различного типа, как гомогенных (органические кислоты), так и гетерогенных систем (аниониты, цеолиты).

Механизм кислотного катализируемого синтеза ацеталей конденсацией альдегидов со спиртами может быть представлен следующей схемой:

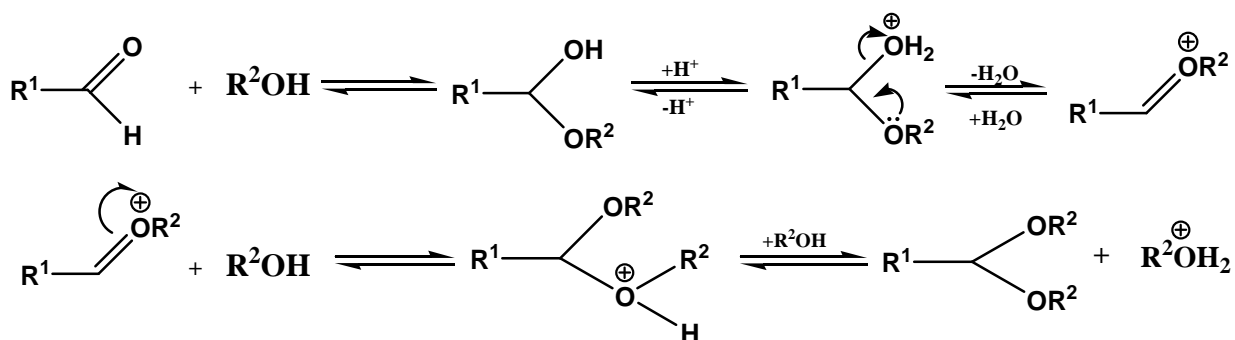
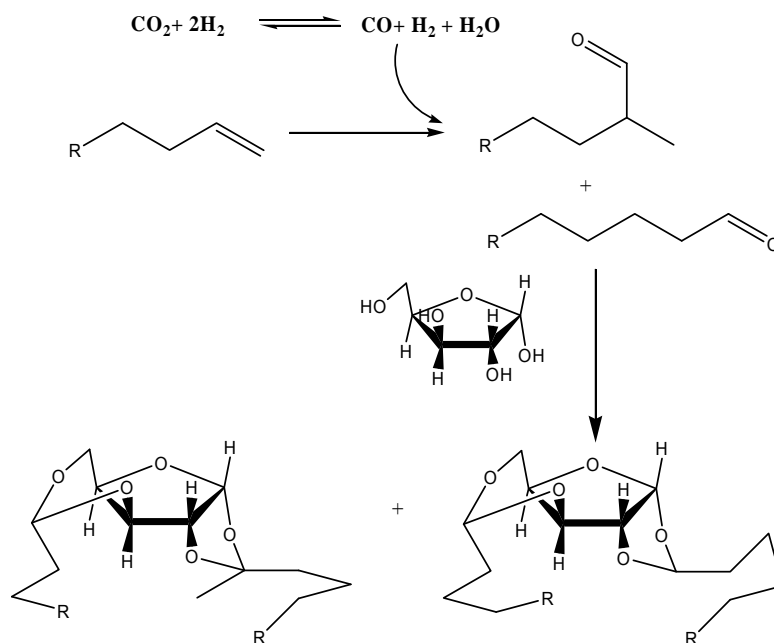
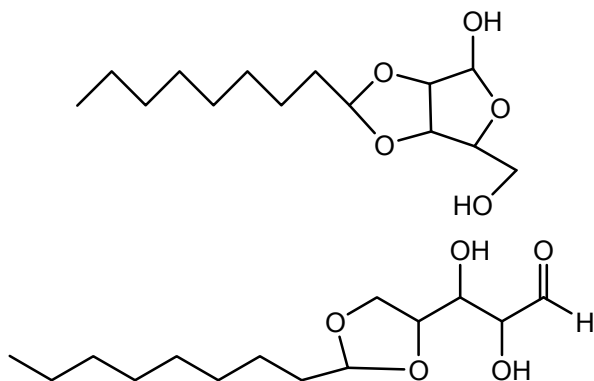


Схема реакции тандемного гидроформилирования-ацетализации высших олефинов для получения ацеталей полиолов растительного происхождения (ксилозы, глюкозы) выглядит следующим образом:



## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### СИНТЕЗ НОНИЛОВЫХ АЦЕТАЛЕЙ КСИЛОЗЫ КОНДЕНСАЦИЕЙ С НОНАНАЛЕМ В ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ



Ксилозу (0,6 г, 4 ммоль) и ледяную уксусную кислоту (4,93 г, 82 ммоль) помещают в круглодонную трёхгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Смесь перемешивают при 120°C в течение 15 минут в атмосфере аргона. После образования гомогенного раствора добавляют нониловый альдегид (0,568 г, 4 ммоль), ортофосфорную кислоту (0,034 г, 0,3 ммоль) и п-ксилол (2,89 г, 27 ммоль). Реакцию проводят в течение 2 часов при 100°C. По истечении этого времени смесь охлаждают, верхнюю фазу, отделяют, растворитель отгоняют на роторном испарителе. Продукт реакции взвешивают и анализируют методами  $^1\text{H}$ -и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии, растворитель - $\text{CDCl}_3$ .



## СИНТЕЗ НОНИЛОВЫХ АЦЕТАЛЕЙ КСИЛОЗЫ ПУТЕМ ТАНДЕМНОГО ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ-АЦЕТАЛИЗАЦИИ ОКТЕНА В СРЕДЕ СИНТЕЗ-ГАЗА.

Ксилозу (0,6 г, 4 ммоль) и ледяную уксусную кислоту (4,93 г, 82 ммоль) помещают в круглодонную трёхгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капилляром для ввода газа. Смесь перемешивают при 120°C 15 минут в атмосфере аргона. После образования гомогенного раствора добавляют октен-1 (0,56 г, 5 ммоль), ортофосфорную кислоту (0,034 г, 0,3 ммоль), п-ксилол (2,89 г, 27 ммоль), трифенилфосфин ( $0,0131 \text{ г}, 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$ ) и ацетилацетонат дикарбонил родия ( $0,0064 \text{ г}, 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$ ). Реакцию проводят в атмосфере синтез-газа ( $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$ ) в течение 10 часов при 120°C. По истечении этого времени смесь охлаждают, верхнюю фазу, отделяют, растворитель отгоняют на роторном испарителе. Продукт реакции взвешивают и анализируют методами  $^1\text{H}$ -и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии, растворитель - $\text{CDCl}_3$ .

Задача разработана в рамках Федеральной целевой программы « Научные и научно - педагогические кадры инновационной России на 2009 –2013 годы »; Соглашение No 8449 от 31.08.2012 г