

УДК 661.7

**ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ
 α -АЛКЕНОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

П.В. Бердникова, м.н.с.

Н.В. Селиванова, м.н.с.

З.П. Пай, д.т.н., г.н.с.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
г. Новосибирск

Карбоновые кислоты C_7 , C_9 , и C_{11} , а также их производные находят широкое применение в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, агрохимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной [1, 2].

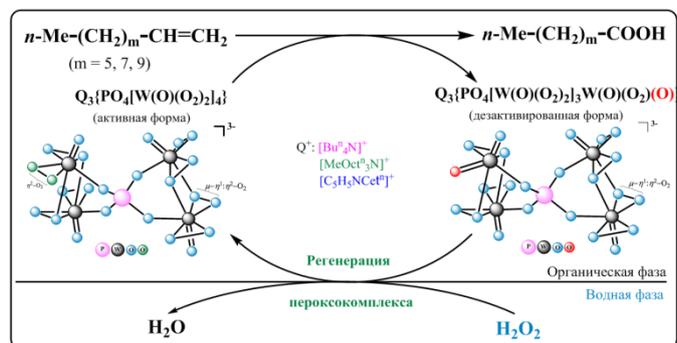
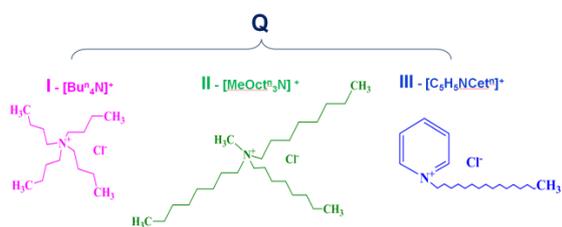
Одним из перспективных методов получения алифатических монокарбоновых кислот является каталитическое окисление α -алкенов (C_8 , C_{10} , C_{12}) – дешевых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, получаемых в результате высокотемпературной олигомеризации этилена [3]. Так, например, производство линейных α -олефинов (фракции C_8 , C_{10} , C_8 - C_{10}) освоено на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (Республика Татарстан, г. Нижнекамск) [4, 5].

В России наблюдается отставание по степени использования нефти, о чем свидетельствует низкий уровень конверсии нефтяного сырья (средний показатель по НПЗ России – 71-72 %, Европа – 80 %, Северная Америка – 95 %) в более ценные продукты переработки [6, 7]. Данный факт связан, в том числе, с крайне невысокой долей вторичных процессов переработки нефти – 17 % (на европейских НПЗ – 45 %, в США – 55 %) [6]. К тому же основная масса технологий, запланированных к реализации и реализуемых на российских нефтеперерабатывающих предприятиях, принадлежит зарубежным компаниям [6]. В связи с этим актуальным является продвижение принципиально новых конкурентоспособных на мировом рынке отечественных технологий переработки углеводородного сырья и производства катализаторов [6, 7].

Эффективными катализаторами окисления органических соединений могут выступать бифункциональные системы на основе пероксокомплексов вольфрама, выполняющих функции катализаторов окисления и межфазного переноса [9, 10]. В сочетании с четвертичным аммониевым катионом Q каталитические системы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ позволяют осуществлять окисление органических веществ с использованием в качестве окислителя водного раствора пероксида водорода.

Работа посвящена разработке новых подходов к синтезу алифатических монокарбоновых кислот путем каталитического окисления 30 % раствором пероксида водорода α -алкенов (октена-1, децена-1 и додецена-1). В качестве катализатора использовали пероксополиоксовольфраматный комплекс $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичный аммониевый катион. Реакция

окисления α -алкенов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа протекает в органической фазе через транспорт кислорода от $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ к субстрату с последующей регенерацией пероксокомплекса на поверхности раздела фаз.



Окисление α -алкенов C_8 , C_{10} , C_{12} пероксидом водорода в присутствии катализаторов I - $[Bu^4N]^+\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, II - $[MeOct^3N]^+\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и III - $[C_5H_5NCet^m]^+\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ при 60-95°C и атмосферном давлении протекает с образованием алифатических карбоновых кислот с числом атомов углерода в цепи на один меньше, чем в исходном алкене.

Скрининг каталитических комплексов I, II, III в реакциях окисления α -алкенов C_8 , C_{10} , C_{12} показал, что наиболее эффективным является комплекс II - $[MeOct^3N]^+\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$.

Окисление линейных α -алкенов C_8 , C_{10} , C_{12} эффективно протекает за 5 часов при 90°C, $[Sub] / [Cat] = 200$ и $[H_2O_2] / [Sub] = 6$ с образованием гептановой, нонановой и ундекановой кислот, соответственно, с достижением выходов на уровне 86 - 97%.

Данный подход к получению карбоновых кислот может быть интересен для создания процессов «зеленой химии», протекающих в мягких условиях ($T < 100^\circ C$, P – атм.) в одну стадию, без применения органических растворителей, с достижением высоких выходов (86-97%) по целевым продуктам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00127-а.

Список литературы:

1. Doherty, M.F. Carboxylic acids // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fifth ed., / M.F. Doherty, J.P. Knapp. - John Wiley: New Jersey, 2004. - P. 786-852.
2. Kubitschke J. Carboxylic Acids, Aliphatic // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / J. Kubitschke, H. Lange, H. Strutz. - Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
3. Исаков Э.У. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013. - № 3. - С. 30.

4. *Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О., Алексашев В.И.* Исследование окисления высших альфа-олефинов с целью получения синтетических жирных кислот [Электронный ресурс]. – Сб. матер. межрегиональной научно-практич. конф. «Инновационные процессы в области образования, науки и производства», г. Нижнекамск, Россия. – 2004. – Режим доступа: <http://chemteq.ru/articles/olefin.html>.
5. Техническая спецификация «Фракции α -олефинов C₈, C₁₀, C₈-C₁₀» [Электронный ресурс]. – Официальный сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим». – Режим доступа: <http://www.nknh.ru/products/alpha-olefins-fractions/alpha-olefins-c8-c10-fraction/>.
6. *Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В.* Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 9. – С. 3.
7. *Арутюнян Г., Борисов Д., Белоглазова О.* Нефтяная отрасль России 2014: основные итоги и возможные пути развития // Нефтегазовая вертикаль. – 2015. – № 6. – С. 34.
8. Технологическая платформа "Глубокая переработка углеводородных ресурсов" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://techplatforma.ru/>
9. *Venturello C. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 1985. – V. 32. – P. 107.
10. *Kochubey D.I. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2013. – V. 366. – P. 341.