«6D073900 – Мұнайхимия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне үміткер
Смагулова Индира Аскарқызының
«Металл-полимер кешенді қосылыстарымен катализге ұшырайтын тотығу үдерістері» диссертациясы бойынша
АННОТАЦИЯ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс октен-1 және алифатты спирттердің палладий(II)-полимер және [АПТАХ]-[АМПС] амфотерлі криогелі матрицасына иммобилизацияланған каталаза қатысында каталитикалық тотығуына арналған.

Зерттеу жұмысының өзектілігі. Полимерлі субстраттарда тұндырылған металл кешендері негізіндегі катализаторлар өнім ассортиментін кеңейту арқылы экономикалық мәселелерді шешу үшін көмірсутекті шикізатты әртүрлі реагенттер алу үшін түрлендірудің әртүрлі процестерінде кеңінен қолданылады. Зерттеудің өзектілігі сондай-ақ жұмсақ жағдайларда жоғары жылдамдықпен, белсенділікпен және селективті органикалық субстраттардың тотығуының бір сатылы каталитикалық реакцияларын жүргізуге қабілетті каталитикалық реакторлардың жаңа буынын құруда.

Жұмыстың мақсаты: практикалық маңызға ие оттегіқұрамдас қосылыстар алу мақсатындағы жұмсақ жағдайда металл-полимер кешенді қосылыстары қатысындағы органикалық қосылыстардың каталитикалық тотығуы (октен-1 және спирттер) үдерісінің ғылыми негіздемесін дайындау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесідей міндеттер қойылды:

- катализатор ретінде палладий(II) хлориді және де ПВП, ПЭГ негізіндегі металл-полимер катализаторларын синтездеу және со- катализатор($NaNO_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$);

-[АПТАХ]-[АМПС] амфотерлі криогель матрицасына иммобилизацияланған каталаза негізіндегі биокатализаторды синтездеу;

- екі түрлі металл-полимер катализаторларының физика – химиялық сипаттамаларын зерттеу;

- сулы-органикалық ерітінділерде металл-полимер катализаторлары қатысында ағынды және дәстүрлі үлгідегі каталитикалық реакторларда лабораториялық жағдайларда октен-1 және алифатты спирттердің (этанол, изо-пропанол, н-бутанол) бірқатар тотықтырғыштар қатысында ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$, H_2O_2, ауа, 100% O_2) тотығу реакциясын зерттеу, реакция өнімдерін анықтау;

- алифатты спирттердің тотығу үдерісінің қолайлы жағдайларын анықтау, реакциялардың кинетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын есептеу.

Зерттеу нысандары: октен-1, алифатты спирттер (этанол, изо-пропанол, н-бутанол), палладия(II), мыс(II), темір(III) кешенді қосылыстары, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, амфотерлі криогель матрицасына иммобилизацияланған каталаза, со-тотықтырғыштар, тотықтырғыштар, катализ.

Зерттеу нысаны: металл-полимер кешенді қосылыстары (металл-Pd(II), Cu(II), Fe(III); полимер-поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль); амфотерлі криогель матрицасына иммобилизацияланған каталаза негізіндегі биокаталитикалық жүйе; октен-1 және спирттердің сутегі қостотығымен,оттегімен және ауамен тотығу реакциялары.

Зерттеу әдістері. Дайындалған полимер, криогель, металл-полимер кешенді қосылыстарының, субстраттардың және реакция өнімдерінің физика-химиялық қасиеттері келесідей әдістермен зерттелді: кондуктометрия, потенциометрия, ИҚ-спектроскопия, сканирлеуші электронды спектроскопия, перманганатометрия. Тәжірибеге дейін және кейін құрам және физика-химиялық сипаттамалар газды хроматты-масс- спектроскопия және газды-сұйық хроматография, порозиметрия әдістерімен сарапталды.

Зерттеу жұмысының ғылыми жаңашылдығы және негізгі нәтижелері:

1. Октен-1 тотығу реакциясына арналған d-металл (Me = Pd(II), Cu(II), Fe(III)) хлоридтері және полиэтиленгликоль негізіндегі полимерметалдық катализаторлар синтезделген, құрамы және құрылымы зерттелген.

2. Сулы-органикалық ортада спирттерді (этанол, изо-пропанол, бутанол) тотықтыруға арналған [АПТАХ]-[АМПС] амфотерлі криогель матрицасына иммобилизацияланған каталаза негізіндегі катализатор алғаш рет синтезделген.

3. Палладий(II), мыс(II) және темір(III) хлоридтерімен ПЭГ кешенді қосылыстарының құрамы потенциометрлік және кондуктометрлік титрлеу әдістерімен анықталған. ИҚ- спектроскопия және сканирлеуші микроскопия әдістерімен олардың морфологиясы және беттік қабаттағы ерекшеліктері зерттелген, кешенді қосылыстардың термодинамикалық сипаттамалары есептелген.

4. Алғаш рет жұмсақ жағдайларда сулы-органикалық ортада ағынсыз дәстүрлі үлгідегі реакторда лабораториялық жағдайда палладий және полиэтиленгликоль негізіндегі кешенді қосылыс қатысында диметилсульфоксидте анаэробты жағдайда бейорганикалық тотықтырғыштармен ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$) октен-1 тотығу үдерісі зерттелген. Октанон-2 газды хроматрафия және масс-спектрометрия әдістерімен сипатталған (62-81 %) шығымы болып табылатын реакция өнімі болып табылған.

5. Октен-1 сулы-органикалық ортада Pd(II)(ПВП)-$NaNO_2$ каталитикалық жүйесі қатысында 70 ^oC жұмсақ жағдайда октен-1 3-26% конверсияға ұшырауына сәйкес келеді. [Pd(II)(ПВП)]:[$NaNO_2$]:[C_8H_{16}] = 1:(5-10):(22,3-44,5) секілді каталитикалық жүйенің тиімді құрамы бойынша температураның үдеріс жылдамдығына және каталитикалық жүйенің тұрақтылығына еріткіш табиғатының әсері зерттелген.

6. Криогельге отырғызылған каталаза негізіндегі биокаталитикалық жүйе қатысында лабораториялық жағдайда 20°C және атомосфералық қысымда ағынды каталитикалық реакторда этанолдың ацетальдегидке (конверсия 91,8%), изо-пропанолдың ацетонға (87,6%), н-бутанолдың бутиральдегидке(80%)

талғамды түрде тотығатындығы анықталған. Этанол және изо-пропанолдың конверсиялану дәрежесіне температура, pH, субстрат және тотықтырғыштың көлемдік қатынасының әсері қарастырылды. Этанол және изо-пропанолдың сутегі қостотығымен тотығуының келесідей тиімді жағдайлары анықталған: T = 10-20 ^{o}C, pH = 6,4-6,9, [спирт]:[H_2O_2] = 50:50 об.%. p(APTAC-*co*-AMPS) монолитті криогеліне иммобилизацияланған каталаза үшін Михаэлис (K_m) константасы және V_{max} секілді кинетикалық сипаттамалар Лайнуивер-Бурк графигі бойынша этанолды субстрат ретінде пайдалана отырып анықталды. Сутегі қостотығы қатысында криогельге инкапсурленген криогельмен тотыққан спирттердің гипотетикалық радикалды механизмі ұсынылған.

7. Алғаш рет макрокеуекті полиамфолиттен дайындалған криогель матрицасына енгізілген каталазамен периодты қызметті реакторда сутегі қостотығы, молекулалық оттегі және ауа қатысында этанол және изо-пропанолдың тотығуы зерттелген. Криогель үлгісіне тәуелсіз, ұнтақ не монолит, ацетальдегид шығымы ~ 60-98% аралығын құраған. Периодты қызметті реакторда сутегі қостотығы және молекулалық оттегімен этанолдың тотығуы барысында ацеальдегидтің шығымы ~ 97-98% жетсе, изо-пропанолдың тотығуында ацетон шығымы ~ 95-96% құраған. Этанолдың ауамен тотығуы төмен (~ 60%). TOF мәні ағынды каталитикалық реактор үшін периодты қызметті лабораториялық реактормен салыстырғанда 6 есе жоғары. Оттегі және ауа қатысындағы криогельге инкапсурленген каталазамен спирттердің тотығуының механизмі ұсынылған.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар.

1. ПМК ПЭГ композициялары палладий (II), мыс (II) және темір (III) хлоридтерімен анықталды. Титрлеу қисықтарынан реагенттердің оптималды молярлық қатынасы табылды (k = [Me^{n+}]:[ПЭГ]). Pd^{2+}–ПЭГ және Fe^{3+}–PEG жүйелері үшін [Me^{n+}]:[ПЭГ] қатынасы 1:4 және Cu^{2+}–PEG үшін 1:2 болды. Электрөткізгіштіктің жоғарылауы PEG мыс(II), палладий(II) және темір(III) иондарымен реакция кезінде бөлінетін H+ иондарына байланысты. Cu^{2+}–ПЭГ және Cu^{2+}–ПВП жүйелері үшін есептелген термодинамикалық параметрлер (Гиббс энергиясы, энтальпия және энтропия) металл иондары мен полимер лигандының арасында комплекс түзілудің пайда болуын көрсетеді. Температура жоғарылаған сайын кешендердің тұрақтылығы төмендейді.

2. Сулы-органикалық ерітінділердегі 1-октеннің тотығуы палладий және полиэтиленгликоль негізіндегі каталитикалық жүйенің қатысуымен бейорганикалық тотықтырғыштармен ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$) анаэробты жағдайда диметилсульфоксидте статикалық реакторда жұмсақ жағдайда жүргізілді. Реакция өнімі октанон-2, 62–81% шығымда алынған және газ хроматографиясы мен масс-спектрометриямен сипатталады. Катализаторлар каталитикалық тиімділікті айтарлықтай жоғалтпай бес ретті циклден өте алатыны анықталды. 1-октеннің тотығу процесі тотығу-тотықсыздану механизмі арқылы жүреді және екі негізгі кезеңнен тұрады.

3. 1-октеннің тотығуы сулы-органикалық ерітінділерде Pd(II)(ПВП)-$NaNO_2$ каталитикалық жүйесінің қатысуымен статикалық реакторда жұмсақ жағдайда 70 °С температурада жүргізілді. Октен-1 конверсиясы, сонымен қатар октанон-2 шығымына байланысты, процестің шарттарына байланысты және 3–26% құрады. Еріткіш табиғатының каталитикалық жүйенің тұрақтылығына және температуралық процестің жылдамдығына әсері каталитикалық жүйенің оңтайлы құрамында зерттелді [Pd(II)(ПВП)]:[$NaNO_2$]:[C_8H_{16}] = 1:(5–10):(22.3–44 ,5). Бір каталитикалық ерітінді 1-октеннің 2-3 дәйекті порциясын бірдей дерлік жылдамдықпен тотықтыра алатыны анықталды.

4. Ағынды және ағынсыз реакторларда p(APTAC-co-AMPS) криогельде иммобилизацияланған каталаза негізіндегі биокаталитикалық жүйенің қатысуымен зертханалық жағдайда жақсы шығымдылығы бар алифаттық спирттердің селективті тотығуы жұмсақ жағдайда жүргізілді. Ағынды каталитикалық реакторда этанолдың ацетальдегидке айналуы 20 °С және атмосфералық қысымда 91,8%, изо-пропанолдан ацетонға 87,6%, n-бутанол бутиралдегидке 80% жетеді. Этанол мен изопропанолдың сутегі асқын тотығымен тотығуының келесі оңтайлы шарттары табылды: T = 10–20 ºС, pH = 6,4–6,9, [спирт]:[H_2O_2] = 50:50 көлем.%. Кинетикалық ($К_м$ = 4,0 М, $υ_{макс}$ = 5·10-2 моль/(l·мин)) және белсендіру параметрлері ($Э_{акт}$ = −7,31 кДж/моль, $ΔS‡$ = −250,0−(−246, 01) Дж/(мол·град)) этанолдың тотығу процесі. Ағындық каталитикалық реактор үшін TOF мәні зертханалық статикалық сериялық реакторға қарағанда 6 есе жоғары. Сутегі асқын тотығының, оттегінің және ауаның қатысуымен криогельде иммобилизацияланған каталаза арқылы спирттердің тотығу механизмдері ұсынылды.

Жұмыстың теориялық және практикалық құндылығы: Диссертация тақырыбы бойынша полимерлік химия, катализ, наноматериалдар және нанотехнологиялардың қиылысында жүргізілген зерттеу нәтижелері әртүрлі органикалық қосылыстардың тотығуына негіз болады, олардың диапазонын кеңейту арқылы экономикалық мәселелерді шешу үшін әртүрлі реагенттер алынады. өнімдерді, сондай-ақ импортты алмастыруды азайту және ғылыми мектеп пен «Көмірсутек шикізатын өңдеу үшін полимермен қорғалған және гель иммобилизацияланған нанокатализаторларды жасау» жаңа ғылыми бағытын қалыптастырудың алғышарты болып табылады.

Ғылымның даму бағытына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі: Жұмыс ҚР БҒМ қаржыландыратын жоба аясында жасалды: «Мұнай өндірісін арттыру үшін жаңа термо- және тұзға тұрақты амфотерлі жылуполимерлерін дайындау» (2021-2023 жж ҚР БҒМ гранты, ЖТН AP09260574).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс зерттеу нәтижелері 18 ғылыми еңбекте жарияланған, соның ішінде:

- 4 мақала халықаралық рецензияланатын журналда,оның ішінде, Polymers for Advanced Technologies (Q2, процентиль 84, SJR = 0.59), Catalysts (Q2,

процентиль 86, SJR = 0.69), Materials today: Proceedings (Q2, SJR = 0.45), Chimica Techno Acta (Q4, SJR = 0.15);

- Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитетінің журналдар тізіміне енетін 3 мақала;

- халықаралық және республикалық конференциялар және симпозиумдарда 11 баяндамалар тезисі.

Әр жарияланымды дайындауға қосқан докторанттың жекелей үлесі:

1. «Polymers for Advanced Technologies» журналындағы «Oxidation of *iso*-propanol and *n*-butanol by catalase encapsulated within macroporous polyampholyte cryogel matrix» мақаласында: әдеби мәліметтерді дайындау және сараптау, «Полимерлі материалдар және технологиялар» ЖМ тәжірибелік мәліметтерді алу, өңдеу, есептеулер жүргізу, алынған мәліметтерді рәсімдеу.

2. «Catalysts» журналында «In situ entrapment of catalase within macroporous cryogel matrix for ethanol oxidation: flow-through mode versus batch reactor» мақаласында: «Полимерлі материалдар және технологиялар» ЖМ тәжірибелік мәліметтерді алу, өңдеу, есептеулер жүргізу, алынған мәліметтерді рәсімдеу.

3. «Materials today: Proceedings» журналында «Catalytic activity of bimetallic catalyst Pd(II)(PVP)-Cu(II)(PVP) in oxidation of octene-1» мақаласында: тәжірибелік мәліметтерді алу, мәліметтерді сараптау және өңдеу.

4. «Chimica Techno Acta» журналындағы «Complexes of polyvinylpyrrolidone and polyethylene glycol with palladium(II) ions: characterization and catalytic activity» мақаласында: тәжірибелік мәліметтерді алу және талқылау, мәліметтерді сараптау және өңдеу.

5. «Известия НАН РК. Серия химии и технологии» журналындағы «Studying the composition of complexes on the basis of palladium(II), copper(II), iron(III) chlorides and polyvinylpyrrolidone» мақаласында: шолуды дайындау, мәліметтерді сараптау, нәтижелерді алу, талқылау және өңдеу.

6. «Вестник Казахстанско-Британского Технического Университета» журналындағы «Synthesis and study of the composition of a polymermetallic complex based on copper(II) chloride and polyethylene glycol» мақаласында: шолуды дайындау, мәліметтерді сараптау, нәтижелерді алу, талқылау және өңдеу.

7. «Химический журнал Казахстана» журналындағы «Synthesis and characterization of copper(II) chloride complexes with non-ionic polymers PEG and PVP» мақаласында: нәтижелерді алу, талқылау және өңдеу.

8. Ғылыми конференциялар және симпозиумдар баяндамалары материалдарында: тәжірибелік мәліметтерді алу және суреттеу, сараптау нәтижелерін алу және талқылау, материалдарды дайындау.

Диссертация көлемі және құрылымы. Диссертациялық жұмыс кіріспе, үш бөлім, қорытынды, сонымен бірге 209 атаудан тұратын қолданылған дереккөздер тізімінен тұрады. Жұмыс 107 бетте баяндалған, 42 сурет және 17 кесте кіреді.