

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРОПИЛЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ H-MFI И H-BEA

© 2022 г. С. П. Беденко^{1,*}, К. И. Дементьев¹, В. Ф. Третьяков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: bedenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12 ноября 2021 г.

После доработки 20 апреля 2022 г.

Принята к печати 7 июня 2022 г.

Изучены кинетические закономерности жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в диапазоне температур 120–180°C в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA. Обнаружено, что наблюдаемый порядок реакции по формальдегиду варьируется от 0.1 до 0.2 в присутствии цеолита H-BEA, и близок к нулю в присутствии H-MFI. Значение эффективной энергии активации для H-MFI и H-BEA составляет 26.1 ± 0.6 и 20.0 ± 4.0 кДж/моль соответственно. На основании полученных результатов показано, что реакция протекает во внутридиффузионной или переходной области, что дополнительно подтверждено расчетом параметра Тиле и фактора диффузионного торможения. При этом изменение начальной концентрации формальдегида приводит к частичному снятию диффузионных ограничений, что выражается в увеличении наблюдаемого порядка по формальдегиду до 1.0 в случае H-BEA и 0.4 в присутствии H-MFI. Предложена модернизированная схема реакции, описывающая наблюдаемые превращения субстрата.

Ключевые слова: реакция Принса, кинетика, пропилен, формальдегид, MFI, BEA

DOI: 10.31857/S0028242122050070, **EDN:** JDTTLI

Реакция Принса – один из альтернативных методов получения диеновых углеводородов, являющихся ценными нефтехимическими продуктами. В последнее время отмечается постоянный рост интереса к этой реакции, что обусловлено легкостью ее интеграции в схему химического связывания диоксида углерода [1]: первичный продукт его переработки – метанол – подвергается конверсии в олефины и формальдегид, в свою очередь, являющиеся сырьем для реакции Принса [2–5]. Традиционные катализаторы реакции – гомогенные кислотные катализаторы различной природы (серная и ортофосфорная кислоты, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ и др.), вызывающие серьезные технологические проблемы и обладающие довольно высоким уровнем негативного воздействия на окружающую среду. Как известно, использование традиционных кислотных гомогенных катализаторов связано с образованием значительного количества сточных вод, кор-

розионным воздействием на аппаратуру, а также сложностью контроля селективности процесса, что в результате оказывает значительное влияние на окружающую среду [6]. В последнее время появляется значительное количество различных работ, в которых в качестве катализаторов реакции Принса исследуются различные твердые кислоты [7–11] и, в частности, цеолиты [12–21].

Значительной проблемой реакции Принса в случае жидкофазной реализации является контроль селективности: в [22, 23] отмечают, что в зависимости от условий реакции и применяемых растворителей продуктами могут быть 4-замещенные-1,3-диоксаны, γ -ненасыщенные спирты или 3-замещенные-1,3-диола. При проведении конденсации низших олефинов с формальдегидом в неводных растворителях образуются γ -ненасыщенные спирты, разнообразные продукты их дальнейшего превращения (диеновые углеводороды, произво-

дные дигидро-2Н-пирана и тетрагидро-2Н-пирана), а также 4-замещенные-1,3-диоксаны, в то время как 3-замещенные-1,3-диоли в этих условиях практически не образуются [16, 17, 19, 21]. Селективность цеолитных катализаторов в реакции Принса главным образом зависит от их физико-химических особенностей (кислотных и текстурных свойств), а также от времени пребывания реагентов в системе. При этом если влияние физико-химических особенностей ряда цеолитов частично изучено в перечисленных выше работах, особенности кинетики при проведении реакции Принса в присутствии гетерогенных катализаторов практически не исследованы. На сегодняшний день есть лишь отдельные публикации на эту тему, ограниченные расчетными работами, в которых моделируется взаимодействие формальдегида с пропиленом в присутствии различных гетерогенных катализаторов методами DFT [24–27], и исследованием кинетики газофазной реакции Принса в присутствии гетерополикислот [28].

Целью нашей работы было изучение кинетических закономерностей жидкофазной конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в среде 1,4-диоксана в присутствии цеолитов H-MFI и H-BEA для изучения возможности кинетического контроля реакции в интервале температур 120–180°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов были использованы цеолиты производства Zeolyst International CBV 3024E (Si/Al = 15) и CP814E* (Si/Al = 12.5), соответствующие структурным типам MFI и BEA, соответственно. Для перевода в протонную форму перед экспериментом образцы прокаливали в токе воздуха при 500°C в течение 12 ч. Физико-химические свойства катализаторов ранее были подробно изучены в работе [21]. Размер частиц цеолитных порошков определяли методом динамического светорассеивания (DLS) [29]. Оба образца были охарактеризованы унимодальным распределением размера частиц с максимумом в 0.8 мкм для H-MFI и 1.9 мкм для H-BEA соответственно.

Кинетические исследования проводили в автоклавном реакторе из нержавеющей стали объемом 50 мл при перемешивании (600 об/мин) в

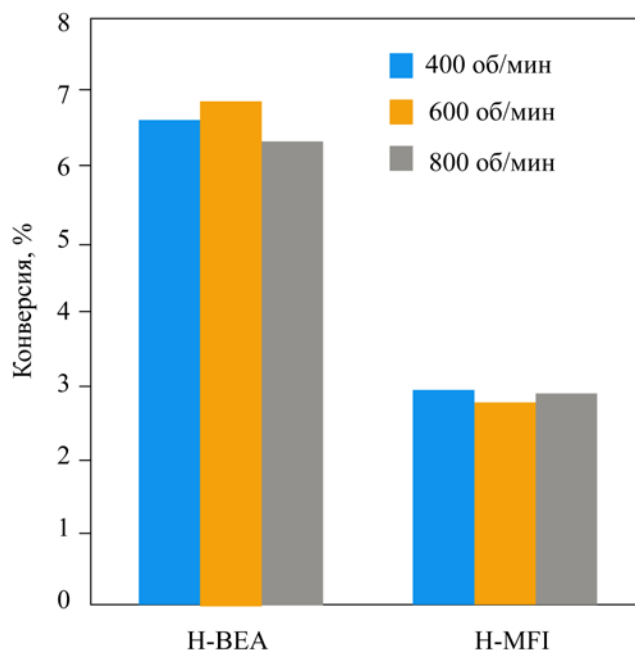


Рис. 1. Зависимость степени превращения формальдегида в присутствии H-BEA и H-MFI от скорости оборотов мешалки: начальная концентрация $\text{CH}_2\text{O} = 1.587$ моль/л, 150°C время реакции 0.25 ч.

среде 1,4-диоксана, традиционно используемым в качестве растворителя в данной реакции [16, 17, 19, 21, 30]. Для выбранной скорости перемешивания предварительно было экспериментально подтверждено отсутствие влияния диффузии реагентов в массе растворителя на конверсию формальдегида и селективность по продуктам. Согласно полученным данным, изменение скорости перемешивания не оказывает влияния на скорость превращения субстрата (рис. 1). Перед проведением эксперимента в автоклав помещали навеску катализатора (0.25 г), 0.5–2.0 г параформальдегида и растворитель (1,4-диоксан); затем автоклав закрывали, продували инертным газом для удаления воздуха, после чего заполняли необходимым количеством пропилена, количество которого постоянно поддерживали на уровне 6.5 г. Время реакции варьировали в диапазоне 0.25–2.0 ч, чтобы снизить влияние дезактивации катализатора на результаты эксперимента. Реакцию проводили при автогенном давлении системы. Во время реакции отбор пробы осуществляли каждый 0.25 ч (15 мин), пробу анализировали с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 2000М, снабженного колонкой

Таблица 1. Значения начальной скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции Принса в присутствии Н-ВЕА

C_f^0	T, C	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч							
		<chem>CH2O</chem>	<chem>C=CCO</chem>	<chem>C=CC=O</chem>	<chem>C=CC(O)C</chem>	<chem>C1=CCOCC1</chem>	<chem>CC1OCOC1</chem>	<chem>C1CC(O)CCO1</chem>	<chem>C=CC=C</chem>
1.587	150	-42.63	1.84	1.20	0.19	13.26	3.89	1.41	2.28
1.587	150	-44.62	2.00	1.16	0.20	13.96	3.86	1.50	2.62
1.587	150	-40.56	1.89	1.10	0.17	13.44	3.72	1.36	2.40
0.794	150	-31.93	0.95	0.57	0.09	6.55	2.38	3.04	6.28
3.174	150	-81.89	3.75	2.26	0.36	26.42	9.86	0.83	1.32
1.587	120	-25.78	0.80	0.80	0.06	7.07	2.79	0.94	2.48
1.587	135	-31.95	1.25	0.92	0.10	8.69	3.53	1.19	2.97
1.587	165	-49.23	2.08	1.20	0.23	14.15	4.55	2.11	4.24
1.587	180	-55.47	2.60	1.34	0.27	15.98	4.84	2.61	4.47

с фазой SE-54 (50 м, 0.32 мм) и пламенно-ионизационным детектором.

Анализ полученных данных проводили с применением программного комплекса Statistica 12 и средств Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для конденсации пропилена с формальдегидом по Принсу в присутствии гетерогенных катализаторов предложено несколько маршрутов превращения, различающихся набором продуктов и выбором протекающих реакций [16, 21, 28]. Во всех схемах при проведении реакции в газовой фазе или в неводных растворителях первичным продуктом считается γ -ненасыщенный спирт, а целевой диен образуется в результате дегидратации этого спирта. Более того, диен является промежуточным продуктом и также может далее вступать в реакции конденсации с формальдегидом с образованием циклических кислородсодержащих продуктов.

Во всех проведенных экспериментах конверсия пропилена не превышала 10%, поэтому можно полагать, что большой избыток пропилена сохраняется во всех экспериментальных точках. Из литературы [16] известно, что уменьшение соотношения

олефин:формальдегид приводит к увеличению селективности образования 4-замещенного-1,3-диоксана, что соответственно способствует снижению потенциала процесса с точки зрения получения бута-1,3-диена или его желаемого прекурсора (бута-3-ен-1-ола), поэтому снижение парциального давления пропилена в данном процессе не желательно. Исходя из этого для описания протекающих процессов были использованы уравнения, которые не учитывали изменение концентрации пропилена.

Кинетические закономерности в присутствии Н-ВЕА. Цеолит со структурным типом ВЕА зарекомендовал себя как наиболее селективный по диеновым углеводородам в ходе жидкофазной реакции, однако наряду с целевым продуктом реакции образуется значительное количество нежелательных побочных, например 3,6-дигидро-2Н-пиран, 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран, 4-метил-1,3-диоксан [16, 21]. В табл. 1 приведена начальная скорость изменения концентрации сырья и продуктов реакции, определенная методом экстраполяции. Наибольшая скорость образования наблюдается для 3,6-дигидро-2Н-пирана и 4-метил-1,3-диоксана, что может указывать на отсутствие превращения этих соединений в условиях реакции.

Таблица 2. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита Н-ВЕА при различных температурах ($C_f^0 = 1.587$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции	Порядок реакции	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
120	0.24 ± 0.05 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.07	20.0 ± 4.0	102 ± 3
135	0.292 ± 0.002 моль ^{0.8} /ч·л ^{0.8}	0.19 ± 0.03		
150	0.334 ± 0.004 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.42 ± 0.04		
165	0.463 ± 0.002 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.02		
180	0.522 ± 0.001 моль ^{0.9} /ч·л ^{0.9}	0.12 ± 0.02		

Вместе с тем, обнаружено, что концентрация формальдегида в исследуемых условиях практически линейно снижается с увеличением времени реакции (рис. 2а); при этом кинетические кривые в координатах $\ln(C/C_0) - t$ обнаруживают существенную нелинейность (рис. 2б). Можно предположить, что порядок реакции конденсации по формальдегиду нулевой или около нулевого. Для проверки этой гипотезы данные были аппроксимированы уравнением вида:

$$\frac{dC_f}{dt} = -kC_f^n,$$

где n – порядок реакции; k – константа скорости реакции; C_f – концентрация формальдегида.

В интегральной форме уравнение выглядит следующим образом:

$$C_f^{1-n} = C_{f0}^{1-n} - (1-n)kt.$$

Определение порядка и константы скорости реакции проводили, используя интегральную форму уравнения, по методу наименьших квадратов с применением алгоритма Левенберга–Марквардта. Дополнительно адекватность описания модели и отсутствие неучтенных факторов контролировали с помощью анализа регрессионных остатков, выдвигая к ним требование гомоскедастичности.

Обнаружено, что во всех случаях наблюдается дробный порядок реакции, лежащий в диапазоне 0.1–0.2 (табл. 2). Наблюдаемая энергия активации

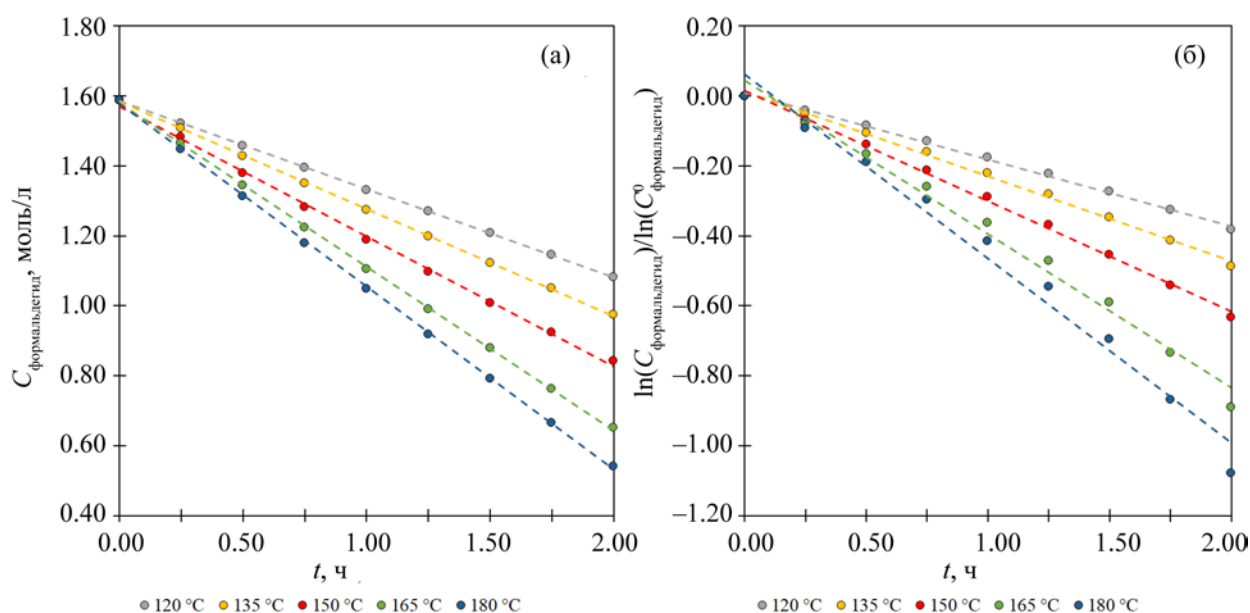
**Рис. 2.** Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в присутствии Н-ВЕА при различных температурах в различных системах координат: а – C_f-t ; б – $\ln(C/C_0)-t$.

Таблица 3. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита Н-ВЕА при 150°C

Начальная концентрация формальдегида, моль/л	Константа скорости реакции	Порядок реакции
0.794	0.333 ± 0.003 моль ^{0.8} /ч·л ^{0.2}	0.23 ± 0.02
1.587	0.334 ± 0.004 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.42 ± 0.04
3.174	0.256 ± 0.002 ч ⁻¹	1.0*

* при $n = 1$ используется уравнение $C_f = C_f^0 e^{-kt}$.

при этом составляет порядка 20.0 ± 4.0 кДж/моль. Найденные закономерности свидетельствуют, что в системе наблюдаются существенные диффузионные ограничения, а реакция протекает, по всей видимости, во внутридиффузионной области. Подобная ситуация характерна для цеолитных катализаторов и по всей видимости связана с особенностями строения пор [31, 32]. Анализ кинетических кривых образования продуктов показал, что скорость изменения концентрации продуктов реакции также практически не зависит от времени, что подтверждает предположение о диффузионном торможении.

Вклад диффузионных ограничений в протекание конденсации оценивали в серии экспери-

ментов при различной начальной концентрации формальдегида в тех же условиях. Анализ кинетических кривых (рис. 3) показал, что увеличение начальной концентрации при неизменных остальных условиях приводит к изменению порядка реакции, причем при начальной концентрации 3.174 моль/л порядок становится равным 1.0, что соответствует ожидаемому (табл. 3) и согласуется с данными о кинетических закономерностях процесса синтеза [2-(2-гидроксиэтил)-6,6-диметилбицикло[3.1.1]-гепт-2-ена (нопола) по реакции Принса в присутствии гетерогенного катализатора [33]. По всей видимости, повышение начальной концентрации формальдегида приводит к увеличению диффузионного потока реагента и частичному снятию диффузионных ограничений, что может свидетель-

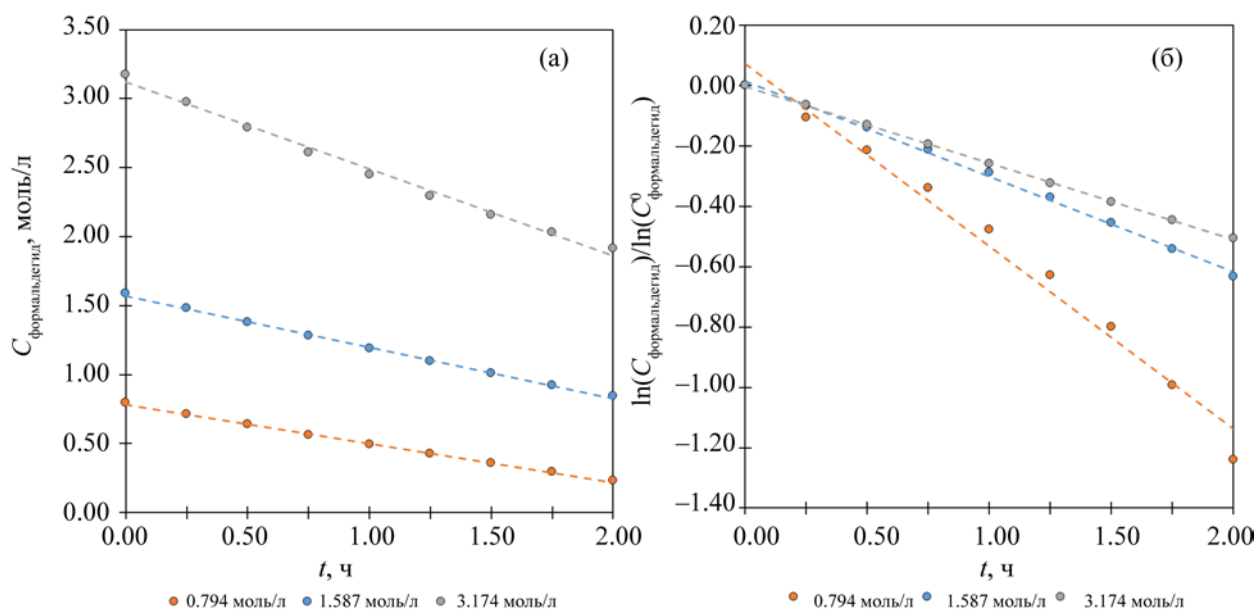


Рис. 3. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в присутствии Н-ВЕА при различной начальной концентрации (температура 150°C) в различных системах координат: а – C_f-t ; б – $\ln(C/C_0)-t$.

Таблица 4. Константы образования первичных продуктов в присутствии цеолита H-VEA при 150°C и начальной концентрации 3.174 моль/л

Продукт реакции	Константа скорости реакции $\times 10^2 \text{ ч}^{-1}$	k_i/k_f
Бут-3-ен-1-ол	1.26 \pm 0.02	0.050
Бут-2-ен-1-ол	0.121 \pm 0.002	0.005
<i>n</i> -Бутаналь	0.731 \pm 0.002	0.029
4-Метил-1,3-диоксан	2.2 \pm 0.2*	0.085

* – для 4-метил-1,3-диоксан константа скорости измеряется в л^{1.3}/ч·моль^{1.3}.

ствовать о внешнедиффузионных ограничениях. В то же время, предварительный тест с разными скоростями перемешивания показал, что скорость перемешивания не оказывает никакого влияния на степень превращения сырья, что свидетельствует об отсутствии таких ограничений. Этот противоречивый результат говорит о том о том, что реакция, возможно, протекает в переходной области, однако точно определить эту область в данных условиях довольно затруднительно.

Анализ кинетических данных для продуктов реакции позволил установить, что порядок реакции образования бут-3-ен-1-ола, *n*-бутанала и бут-2-ен-1-ола при начальной концентрации формальдегида 3.174 моль/л также равняется 1.0 и подчиняется нижеприведенному уравнению (см. также рис. 4):

$$C_i = \frac{k_i}{k_f} (C_{f0} - C_f).$$

Вычисленные значения констант скорости образования первичных продуктов превращения, а также их отношение к константе скорости расходования формальдегида приведено в табл. 4. Малое значение констант скорости образования по сравнению с константой скорости расходования формальдегида объясняется, по всей видимости, интенсивным расходованием первичных продуктов в последующих реакциях с образованием бута-1,3-диена и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана. Образование 4-метил-1,3-диоксана с хорошей точностью описывается уравнением с наблюдаемым порядком реакции по формальдегиду, равным 1.3 вместо ожидаемого второго порядка. Вероятно, диффузионные ограничения в изучаемых условиях все еще проявляются в части диффузии продуктов реакции. По этой же причине не удалось предложить адекватной модели для расчета констант ско-

ростей для вторичных продуктов превращения – бута-1,3-диена, 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана и 3,6-дигидро-2Н-пирана.

Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшая скорость образования бута-1,3-диена и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пирана наряду с наибольшими диффузионными ограничениями наблюдается при начальной концентрации формальдегида 0.794 моль/л. В то же время, увеличение начальной концентрации до 3.174 моль/л приводит к росту скорости образования конечных стабильных продуктов реакции (*n*-бутанала, 4-ме-

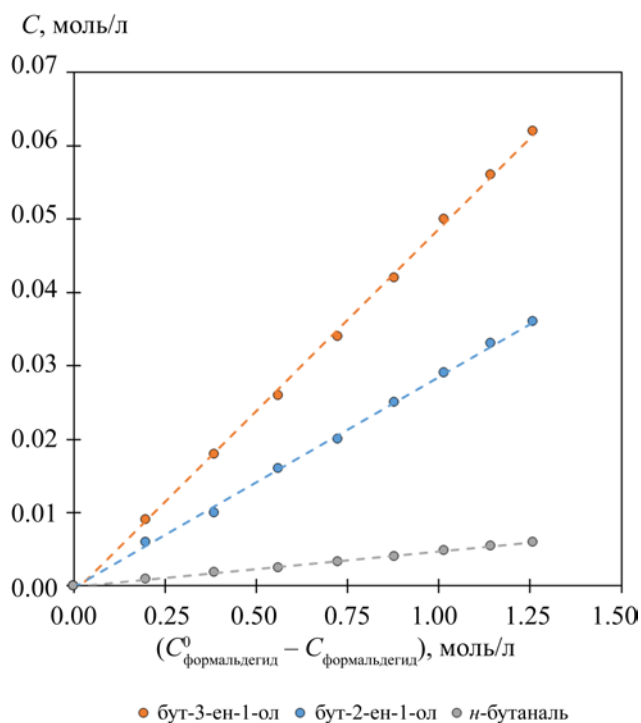


Рис. 4. Зависимость концентрации некоторых продуктов реакции от убыли формальдегида ($C_f^0 - C_f$) в присутствии H-VEA при начальной концентрации 3.174 моль/л.

Таблица 5. Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль/л

Температура, °С	M	E
120	0.155	0.992
135	0.172	0.990
150	0.186	0.987
165	0.221	0.984
180	0.238	0.982

тил-1,3-диоксана и 3,6-дигидро-2Н-пирана). Такая закономерность открывает новый путь контроля селективности реакции в сторону увеличения выхода целевых промежуточных продуктов.

Для оценки влияния диффузионных ограничений на каталитическую активность Н-ВЕА были рассчитаны значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах реакции. При расчете коэффициента диффузии исходили из предположения о Кнудсеновской диффузии в порах цеолита как лимитирующей стадии всего процесса. Значения параметра Тиле определяли по трансцендентному уравнению (1), принимая положительное решение за значения параметра. Определение фактора диффузионного торможения производили по трансцендентному уравнению (2):

$$\frac{k_{f,t}}{V_{\text{пор}}} = \frac{D_{\text{эф}}}{L} M \frac{\exp^M - \exp^{-M}}{\exp^M + \exp^{-M}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{M} \frac{\exp^M - \exp^{-M}}{\exp^M + \exp^{-M}}, \quad (2)$$

где M – параметр Тиле; E – фактор диффузионного торможения; $D_{\text{эф}}$ – коэффициент Кнудсеновской диффузии, см²/с; $k_{f,t}$ – наблюдаемая скорость реакции, см²/г·с; $V_{\text{пор}}$ – объем пор катализатора, см³/г; L – эффективная глубина поры, см

Полученные значения приведены табл. 5. Во всем интервале температур значения фактора диффузионного торможения близко к 1, что свидетельствует о большой степени торможения реакции за

счет диффузии формальдегида к активному центру.

Анализ полученных данных показывает, что бут-3-ен-1-ол, бут-2-ен-1-ол, *n*-бутаналь и 4-метил-1,3-диоксан являются конкурирующими продуктами реакции, образование которых происходит из общего интермедиата, полученного присоединением протонированной формы формальдегида к молекуле пропилена. При этом соотношение констант скорости образования продуктов отражают предпочтительность путей стабилизации интермедиата. Можно также предположить, что бута-1,3-диен и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран являются конкурирующими продуктами реакции и их образование происходит из общего интермедиата $[ZX_2]^+$. Вероятно, что эти промежуточные продукты могут образовываться как из бут-3-ен-1-ола, так и бут-2-ен-1-ола. Схема реакции, полученная на основании анализа кинетических кривых, показана на рис. 5. Согласно полученным экспериментальным данным, *n*-бутаналь, 4-метил-1,3-диоксан и 3,6-дигидро-2Н-пиран являются конечными продуктами реакции, в то время как бут-3-ен-1-ол, бут-2-ен-1-ол, бута-1,3-диен и 4-гидрокситетрагидро-2Н-пиран в данной реакционной системе являются промежуточными.

Полученные результаты по реакционным порядкам и механизму реакции были сопоставлены с данными работы [28], в которой исследовались закономерности газофазной конденсации пропилена с формальдегидом в присутствии нанесенной на силикагель гетерополикислоты 24SiW (ГПК). В работе предложены модели образования двух первичных продуктов реакции (*n*-бутанала и бута-1,3-диена) и 2-метиленбутанала, который образуется за счет конденсации формальдегида и *n*-бутанала. Авторы установили, что начальная концентрация формальдегида почти не оказывает влияния на скорость образования первичных продуктов, а порядок реакции близок к псевдо-нулевому. В то же время, скорость образования продуктов имеет первый порядок по пропилену. Данный факт авторы связали с возможностью формальдегида чрезмерно насыщать активные центры ГПК, что в свою очередь приводит к большому избытку формальдегида на активном центре катализатора. Данное явление также отмечено в работе [34], посвященной дегидратации метанола в диметилловый эфир. Также в ходе реакции авторы не обнаружили в составе

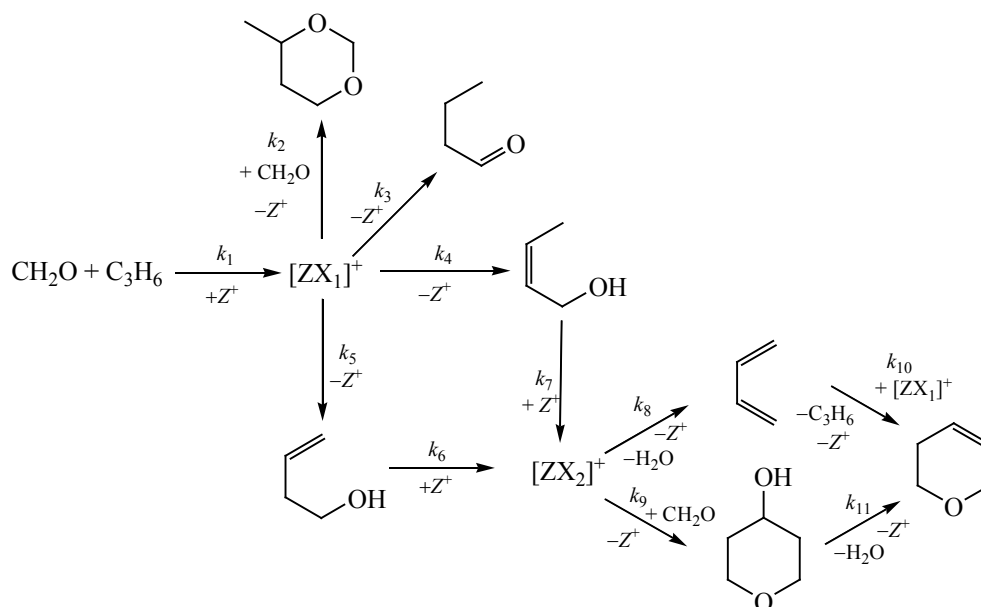


Рис. 5. Предполагаемая схема маршрутов конденсации Принса в неводном растворителе.

продуктов прекурсоры бута-1,3-диена, такие как бут-3-ен-1-ол или бут-2-ен-1-ол, а также крупные молекулы (3,6-дигидро-2H-пиран и 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран). По всей видимости, эти продукты реакции в ходе высокотемпературного газофазного процесса вступают в быстрые превращения: бут-3-ен-1-ол или бут-2-ен-1-ол являются боденштейновскими интермедамиатами в ходе образования бута-1,3-диена, а 3,6-дигидро-2H-пирана и 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран выступают в качестве прекурсоров кокса, что согласуется с [35].

Кинетические закономерности в присутствии H-MFI. Структурный тип MFI обладает высокой избирательностью по γ -ненасыщенному спирту, который рассматривают в качестве желаемого прекурсора для диеновых углеводородов [16, 21]. В табл. 6 приведены значения начальной скорости расходования формальдегида и образования продуктов реакции, полученные в ходе анализа кривых изменения концентрации продуктов от времени. По сравнению с H-BEA, в присутствии H-MFI снижается скорость расходования формальдегида, а также скорость образования продуктов реакции с относительно крупными молекулами (3,6-дигидро-2H-пиран, 4-метил-1,3-диоксан, 4-гидрокситетрагидро-2H-пиран). Основным продуктом реакции становится бут-3-ен-1-ол, в отличие от

H-BEA, на котором скорость образования крупных молекул гораздо выше. По-видимому, различия в скоростях превращения формальдегида и образования продуктов связаны с особенностями текстурных свойств образцов.

Также, как и для цеолита H-BEA, обнаружена линейная зависимость концентрации формальдегида от времени реакции в координатах $C_f - t$ (рис. 6а), и нелинейность этой зависимости в координатах $\ln(C_f/C_f^0) - t$ (рис. 6б). Вместе с тем регрессионный анализ экспериментальных данных показывает наилучшие результаты в предположении нулевого наблюдаемого порядка реакции. Рассчитанные константы скорости при различных температурах приведены в табл. 7. Можно отметить, что константы скорости для H-MFI практически в два раза ниже по сравнению с H-BEA. Вероятно, что в данном случае, как и в случае цеолита H-BEA, скорость реакции ограничена внутренней диффузией в порах катализатора. В то же время, наблюдаемый порядок реакции для H-MFI становится псевдо-нулевым, что очевидно свидетельствует о больших диффузионных ограничениях в системе. Значения наблюдаемой энергии активации для H-MFI составляет 26.1 ± 0.6 кДж/моль против 20 ± 4 кДж/моль для H-BEA. Вероятно, что изменение геометрии поры приводит к затруднению протекания реакции

Таблица 6. Значения начальной скорости расщепления формальдегида и образования продуктов реакции в присутствии H-MFI






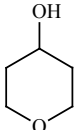

C_f^0	$T, ^\circ\text{C}$	Начальная скорость изменения концентрации $\times 10^2$, моль/л·ч							
		CH_2O							
1.587	150	-17.27	8.08	2.72	0.49	1.66	0.45	0.55	0.46
1.587	150	-17.67	8.47	2.93	0.54	1.65	0.46	0.51	0.44
1.587	150	-17.67	8.47	2.75	0.65	1.65	0.44	0.55	0.47
0.794	150	-10.80	3.19	1.21	0.25	0.98	0.27	1.24	1.10
3.174	150	-31.00	13.62	5.30	1.05	3.95	1.07	0.31	0.28
1.587	120	-9.39	3.25	1.34	0.34	1.28	0.27	0.27	0.33
1.587	135	-11.81	4.34	1.83	0.42	1.45	0.38	0.42	0.36
1.587	165	-22.52	9.30	3.06	0.59	2.62	0.83	0.85	0.79
1.587	180	-27.59	10.48	3.99	0.66	3.14	1.11	1.24	1.01

Таблица 7. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита H-MFI при различных температурах ($C_f^0=1.587$ моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	Константа скорости реакции, моль/ч·л	Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
120	0.0923±0.0003	26.1±0.6	268±1
135	0.121±0.001		
150	0.156±0.005		
165	0.206±0.004		
180	0.266±0.002		

и возникновению дополнительных диффузионных ограничений для субстрата. В то же время такие низкие значения энергии активации характерны для реакции в диффузионной области.

Кинетические кривые при различной начальной концентрации формальдегида для Hh-MFI приведены на рис. 6. В отличие от цеолита H-VEA при различных концентрациях заметного отклонения зависимости концентрации формальдегида от времени реакции не наблюдается. Регрессионный анализ показал, что наблюдаемый порядок реакции в случае начальных концентраций 0.794 и 1.587 моль/л равен нулю, в то время, как при начальной концентрации 3.174 моль/л порядок составляет 0.4 (табл. 8). Вместе с тем, малая степень превра-

щения, обусловленная более низкой активностью цеолита H-MFI, приводит к некоторой степени неопределенности при расчете порядка реакции.

Значения констант скоростей образования бут-3-ен-1-ола, *n*-бутанала и бут-2-ен-1-ола в присутствии H-MFI значительно выше по сравнению с H-VEA (табл. 9).

Следует также отметить значительное снижение константы скорости образования 4-метил-1,3-диоксана. Из сравнения значений констант скоростей образования первичных продуктов для двух цеолитов можно сделать вывод о существенном подавлении вторичных реакций в случае цеолита H-MFI. Вероятно, изменение структурного типа цеолита является наиболее удобным методом кон-

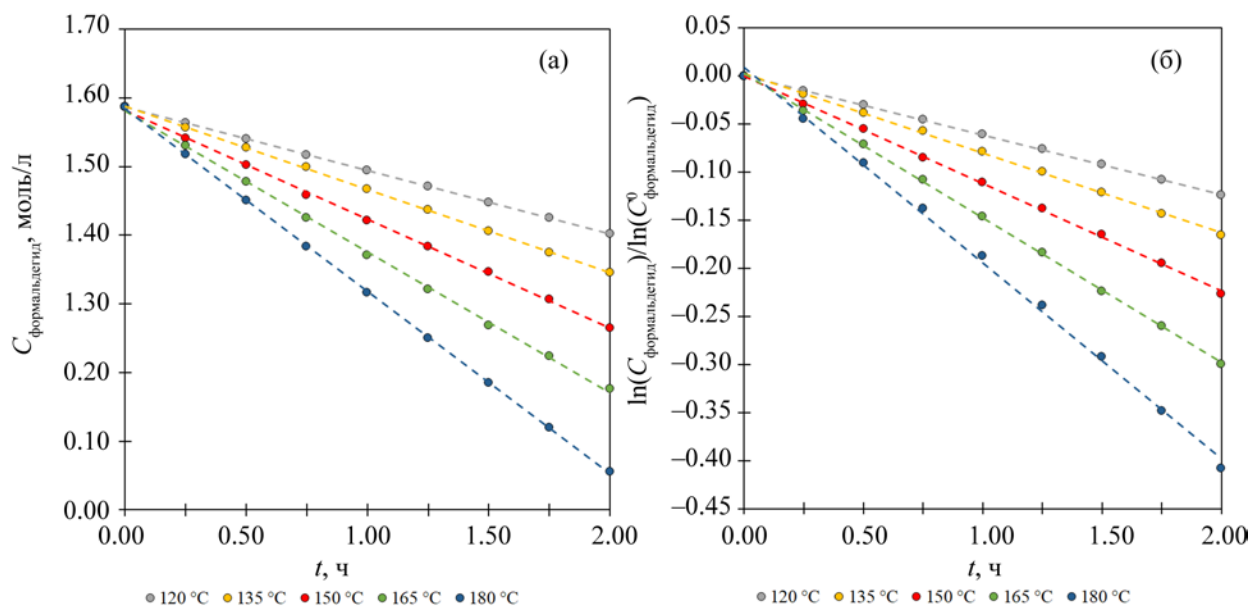


Рис. 6. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции Принса в присутствии H-MFI при различных температурах в различных системах координат.

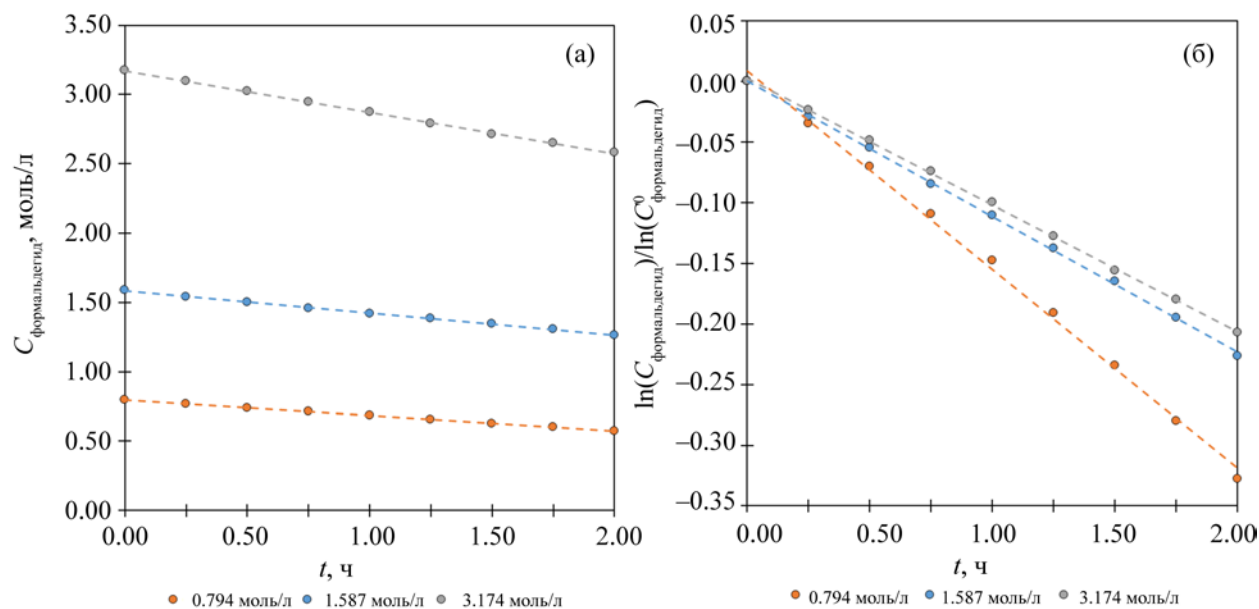


Рис. 7. Зависимость концентрации формальдегида от времени реакции Принса в присутствии H-MFI при различной начальной концентрации (температура 150 °C).

Таблица 8. Кинетические константы реакции конденсации формальдегида с пропиленом в присутствии цеолита H-MFI при 150°C

Начальная концентрация формальдегида, моль/л	Константа скорости реакции	Порядок реакции
0.794	0.111±0.001 моль/ч·л	0
1.587	0.156±0.005 моль/ч·л	0
3.174	0.20±0.07 моль ^{0.6} /ч·л ^{0.6}	0.4±0.3

Таблица 9. Константы образования первичных продуктов в присутствии цеолита H-MFI при 150°C и начальной концентрации 3.174 моль/л

Продукт реакции	Константа скорости реакции, 10 ² моль/л·ч	k_i/k_f
Бут-3-ен-1-ол	8.78±0.03	0.44
Бут-2-ен-1-ол	0.670±0.005	0.03
<i>n</i> -Бутаналь	3.21±0.05	0.16
4-Метил-1,3-диоксан	1.0±0.3*	0.05

* – для 4-метил-1,3-диоксан константа скорости измеряется в моль^{0.4}/ч·л^{0.4}.

Таблица 10. Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения реакции Принса в присутствии H-MFI при различных температурах и начальной концентрации формальдегида 1.587 моль/л

Температура, °C	<i>M</i>	<i>E</i>
120	0.127	0.995
135	0.148	0.993
150	0.173	0.990
165	0.199	0.987
180	0.229	0.983

троля селективности реакции Принса, поскольку H-MFI обладает гораздо большей селективностью по прекурсорах бута-1,3-диена, в то время как образование таких продуктов реакции, как 4-метил-1,3-диоксан, сильно ограничено структурой поры H-MFI. Наблюдаемый порядок реакции для 4-метил-1,3-диоксана в случае H-MFI равен 0.6, что по-прежнему далеко от теоретического порядка 2, и свидетельствует о сильных диффузионных ограничениях в ходе его образования.

Значения параметра Тиле и фактора диффузионного торможения при различных температурах, рассчитанные аналогично описанному выше, показаны в табл. 10. Также, как и в случае с H-BEA, значения фактора диффузионного торможения близки к 1, что прямо свидетельствует о сильном торможении реакции за счет внутренней диффузии. По-видимому, для снятия диффузионных ограничений необходимо дополнительно изучить влияние размера частиц катализатора и пост-синтетических модификаций (десилилирования или перекристаллизации) на активность образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетические закономерности конденсации пропилена с формальдегидом в типичных для реакции Принса условиях (среда 1,4-диоксана, интервал температур 120–180°C) в присутствии H-BEA и H-MFI. Установлено, что кинетическая модель первого порядка плохо описывает наблюдаемые превращения формальдегида ввиду возникновения диффузионных ограничений. Наблюдаемый порядок конверсии формальдегида в данных условиях либо близок к псевдо-нулевому (0.1–0.2 для H-BEA) либо равен 0, как в случае H-MFI. При увеличении начальной концентрации наблюдается увеличение наблюдаемого порядка реакции вплоть до первого, что свидетельствует о снятии части диффузионных ограничений в системе. Увеличение начальной концентрации позволяет увеличить наблюдаемый реакционный порядок для прекурсоров формальдегида вплоть до 1.0, однако в то же время, уменьшение начальной концентрации формальдегида способствует увеличению селективности образования бута-1,3-диена. Наблюдаемая энергия активации в случае H-BEA составляет 20±4 кДж/моль, а для H-MFI – 26±0.6 кДж/моль. Полученные значения энергии активации характерны по величине для процессов в диффузионной области, а сама реакция протекает во внутридиффузионной или переходной областях. Расчет параметра Тиле и фактора диффузионного ограничения показал, что реакция сильно лимитирована диффузией (*E* 0.98–1). По-видимому, в случае жидкофазной реализации диффузионные ограничения являются одним из факторов контроля селективности процесса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90112.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Беденко Станислав Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8926-0818>

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Третьяков Валентин Филиппович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8891-0866>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беденко С.П., Дементьев К.И., Третьяков В.Ф., Максимов А.Л. Реакция Принса в присутствии гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 433–441. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040024> [Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tretyakov V.F., Maksimov A.L. The Prins reaction over heterogeneous catalysts (a review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 723–730. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070026>].
2. Cavani F., Albonetti S., Basile F., Gandini A. Chemicals and fuels from bio-based building blocks. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 758 p.
3. Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. Olefins from biomass intermediates: A review // Catalysts. 2018. V. 8. № 1. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
4. Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах (обзор) // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243–269. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040054> [Khadzhiyev S.N., Magomedova M.V., Peresyapkina E.G. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 245–269. <https://doi.org/10.1134/S0965544114040057>].
5. Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S., Thomas D., De Weireld G. Alternative production of methanol from industrial CO₂ // Renew. Energy. Elsevier Ltd. 2020. V. 146. P. 1192–1203. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.010>
6. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 448 p.
7. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. Isoprene synthesis using MIL-101(Cr) encapsulated silicotungstic acid catalyst // Catal. Letters. 2019. V. 149. № 9. P. 2468–2481. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02837-0>
8. Yadav M.K., Jasra R. V. Synthesis of nopol from β-pinene using ZnCl₂ impregnated Indian montmorillonite // Catal. Commun. 2006. V. 7. № 11. P. 889–895. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.04.002>
9. Fei Z., Ai S., Zhou Z., Chen X., Tang J., Cui M., Qiao X. Enhanced activity of MCM-48 based tin catalyst for synthesis of 3-methylbut-3-en-1-ol by adjusting the mesochannel environment // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. № 6. P. 4146–4151. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.013>
10. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. Liquid-phase synthesis of isoprene from MTBE and formalin using cesium salts of silicotungstic acid // Mol. Catal. 2017. V. 439. P. 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.002>
11. Zhang R., Zhu H., Xu S., Luo X. The dimensions of different copper species on Cu/SiO₂ catalysts in the one-step condensation of isoprene via formaldehyde and isobutene // React. Kinet. Mech. Catal. 2019. V. 128. № 1. P. 413–425. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01643-4>
12. Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. Contribution to the study of isobutene condensation with formaldehyde catalyzed by zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. Vol. 78. P. 669–676.
13. Dumitriu E., Hulea V., Hulea T., Chelaru C., Kaliaguine S. Selective synthesis of isoprene by prins condensation using molecular sieves // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997–2004.
14. Dumitriu E., Trong On D., Kaliaguine S. Isoprene by Prins condensation over acidic molecular sieves // J. Catal. 1997. V. 170. № 1. P. 150–160. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1745>
15. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. Prins condensation of isobutylene and formaldehyde over Fe-silicates of MFI structure // Appl. Catal. A Gen. 1999. V. 181. № 1. P. 15–28. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00366-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00366-4)
16. Vasiliadou E.S., Gould N.S., Lobo R.F. Zeolite-Catalyzed Formaldehyde–Propylene Prins Condensation // ChemCatChem. 2017. V. 9. № 23. P. 4417–4425. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701315>
17. Vasiliadou E.S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R.F. Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // Catal. Sci. Technol. Royal Society of Chemistry, 2018. V. 8. № 22. P. 5794–5806. <https://doi.org/10.1039/C8CY01667D>

18. Пономарева О.А., Чистов Д.Л., Коц П.А., Иванова И.И. Синтез изопрена из формальдегида и изобутилена на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. Т. 59. № 4. С. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040154> [Ponomareva O.A., Chistov D.L., Kots P.A., Ivanova I.I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutylene over zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 7. P. 711–718. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070156>].
19. Bedenko S.P., Kozhevnikov A.A., Demen'tev K.I., Tret'yakov V.F., Maximov A.L. The Prins condensation between *i*-butene and formaldehyde over modified BEA and MFI zeolites in liquid phase // Catal. Commun. 2020. V. 138. P. 105965. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.105965>
20. Yu X., Zhang Y., Liu B., Ma H., Wang Y., Bao Q., Wang Z. Effect of phosphoric acid on HZSM-5 catalysts for prins condensation to isoprene from isobutylene and formaldehyde // Chem. Res. Chinese Univ. 2018. Vol. 34. № 3. P. 485–489. <https://doi.org/10.1007/s40242-018-7236-9>
21. Bedenko S.P., Dement'ev K.I., Tret'yakov V.F. Deactivation of zeolite catalysts in the Prins reaction between propene and formaldehyde in the liquid phase // Catalysts. 2021. V. 11. № 10. 1181. <https://doi.org/10.3390/catal11101181>
22. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва: Наука, 2002. 696 p.
23. Arundale E., Mikeska L.A. The olefin-aldehyde condensation: The Prins reaction // Chem. Rev. 1952. V. 51. № 3. P. 505–555.
24. Sangthong W., Probst M., Limtrakul J. Computational study of the carbonyl-ene reaction of encapsulated formaldehyde in Na-FAU zeolite // J. Mol. Struct. 2005. V. 748. № 1–3. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.03.020>
25. Choomwattana S., Maihom T., Khongpracha P., Probst M., Limtrakul J. Structures and mechanisms of the carbonyl-ene reaction between MOF-11 encapsulated formaldehyde and propylene: An ONIOM study // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 29. P. 10855–10861. <https://doi.org/10.1021/jp8021437>
26. Wannakao S., Khongpracha P., Limtrakul J. Density functional theory study of the carbonyl-ene reaction of encapsulated formaldehyde in Cu(I), Ag(I), and Au(I) exchanged FAU zeolites // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. № 45. P. 12486–12492. <https://doi.org/10.1021/jp205985v>
27. Fu H., Xie S., Fu A., Ye T. Theoretical study of the carbonyl-ene reaction between formaldehyde and propylene on the MgY zeolite // Comput. Theor. Chem. 2012. V. 982. P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2011.12.010>
28. Kots P.A., Artsiusheuski M.A., Grigoriev Y.V., Ivanova I.I. One-step butadiene synthesis via gas-phase prins condensation of propylene with formaldehyde over heteropolyacid catalysts // ACS Catal. 2020. Vol. 10. № 24. P. 15149–15161. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03282>
29. Дементьев К.И., Паланкоев Т.А., Кузнецов П.С., Абрамова Д.С., Ромазанова Д.А., Махин Д.Ю., Максимов А.Л. Влияние размерного фактора на активность цеолитов в реакции жидкофазного крекинга углеводородов // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 34–43. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010062> [Dement'ev K.I., Palankoev T.A., Kuznetsov P.S., Abramova D.S., Romazanova D.A., Makhin D.Yu., Maximov A.L. Effect of size factor on the activity of zeolites in the liquid-phase cracking of hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 30–38. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010065>].
30. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Romero F.J., Urbano F.J. Catalytic use of zeolites in the Prins reaction of arylalkenes // Catal. Letters. 2001. V. 73. № 2–4. P. 203–206. <https://doi.org/10.1023/A:1016624916214>
31. Gao F., Walter E.D., Karp E.M., Luo J., Tonkyn R.G., Kwak J.H., Szanyi J., Peden C.H.F. Structure-activity relationships in NH₃-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies // J. Catal. 2013. Vol. 300. P. 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.020>
32. Parikh P.A., Subrahmanyam N., Bhat Y.S., Halgeri A.B. Kinetics of zeolite-catalysed toluene isopropylation // Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J. 1994. V. 54. № 2. P. 79–85. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(93\)02818-h](https://doi.org/10.1016/0923-0467(93)02818-h)
33. Villa A.L., Correa L.F., Alarcón E.A. Kinetics of the nopol synthesis by the Prins reaction over tin impregnated MCM-41 catalyst // Chem. Eng. J. 2013. V. 215–216. P. 500–507. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.030>
34. Schnee J., Gaigneaux E.M. Elucidating and exploiting the chemistry of Keggin heteropolyacids in the methanol-to-DME conversion: Enabling the bulk reaction thanks to operando Raman // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 4. P. 817–830. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11248>
35. Shi Z., Arora S.S., Trahan D.W., Hickman D., Bhan A. Methanol to hydrocarbons conversion: Why dienes and monoenes contribute differently to catalyst deactivation? // Chem. Eng. J. Elsevier B.V. 2021. P. 134229. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134229>