

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ *трет*-БУТАНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОВ ТИПОВ А И X

© 2022 г. В. С. Тухватшин^{1,*}, Г. Р. Талипова¹, Р. Ф. Талипов¹

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа, 450076 Россия

*E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22 июня 2022 г.

После доработки 2 ноября 2022 г.

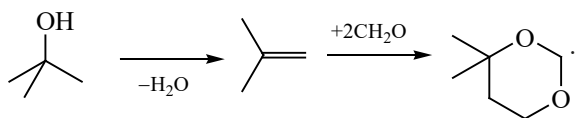
Принята к публикации 1 декабря 2022 г.

Проведена линейная оптимизация условий конденсации *трет*-бутанола с водным формальдегидом в условиях катализа синтетическими цеолитами КА-У, NaA-У, СаА-У, NaX, СаХ и фосфорной кислотой в автоклаве в диапазоне температур 100–150°C и давлений 0.5–0.6 МПа при скорости перемешивания 60 об/мин. Изучена зависимость селективности образования целевого 4,4-диметил-1,3-диоксана по Принса реакции с участием *трет*-бутанола от времени реакции, температуры, соотношения реагентов, содержания фосфорной кислоты и типов синтетических цеолитов. Для каждой из зависимостей «оптимизируемый параметр – селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану» определяли экстремум, значение которого соответствовало оптимальному значению параметра. Установлено, что селективность образования 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии цеолита NaA-У достигает ~98%.

Ключевые слова: изопрен, *трет*-бутанол, 4,4-диметил-1,3-диоксан, синтетические цеолиты типов А и X, селективность, Принса реакция, линейная оптимизация

DOI: 10.31857/S0028242122060211, **EDN:** NSQVUY

Основным промышленным способом получения изопрена-мономера (2-метилбутадиена-1,3) является диоксанный метод, где первоначально из С-4 фракции (2-метилпропена или *трет*-бутанола) по Принса реакции в условиях кислотного катализа синтезируют 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД) [1, 2]:



Селективность представленных на сегодняшний день способов получения ДМД по Принса реакции [3, 4] не превышает 70%. Ранее было теоретически показано, что необходимым условием повышения селективности образования 1,3-диоксанов по Принса реакции является избирательное снижение

энергии активации этого канала реакции с использованием принципа конфигурационного подобия по переходному состоянию (transition state shape selectivity) [5, 6] с применением пористых материалов [7, 8], в том числе синтетических цеолитов NaA, СаА, NaX с диаметром пор 4–9 Å.

Цель работы – установление оптимальных условий получения 4,4-диметил-1,3-диоксана при взаимодействии *трет*-бутанола с формальдегидом в условиях катализа синтетическими цеолитами типов А и X и фосфорной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы синтетические цеолиты [9] марок КА-У (ТУ 2163-006-05766557-98), NaA-У (ТУ 2163-003-05766557-97), СаА-У (ТУ 2163-004-05766557-97), NaX (ТУ 38.10281-

Таблица 1. Основные характеристики синтетических цеолитов типов А и X [10]

Цеолит	Химическая формула	Механическая прочность на раздавливание, кг/мм ²	Насыпная плотность, г/см ³	Диаметр пор цеолита, Å	Удельная активная поверхность, м ² /г	Объем микропор, м ³ /кг
КА-У	$K_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot nH_2O$	1.5	7.2×10^{-1}	3	1600	2.8×10^{-4}
NaA-У	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot nH_2O$	1.2	6.6×10^{-1}	4	1400	2.8×10^{-4}
CaA-У	$Ca_{4.5}Na_3[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot nH_2O$	2.0	6.8×10^{-1}	5	600	2.8×10^{-4}
CaX	$Ca_{43}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot nH_2O$	2.5	6.0×10^{-1}	8	–	3.0×10^{-4}
NaX	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot nH_2O$	1.2	6.0×10^{-1}	9	850	3.2×10^{-4}

88), произведенные на ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», г. Ишимбай) и CaX (ТУ 2163-096-47539605-2008, ЗАО «Нижегородские сорбенты») (табл. 1).

Определение формальдегида в реакционной массе проводили сульфитным методом [11]. Предварительно пробу взвешивали, нейтрализовали расчетным количеством 0.1 М NaOH, разбавляли 2–3 мл дистиллированной воды. Раствор NaOH требуемой концентрации готовили из стандартитров.

Определение ДМД в реакционной массе проводили на хроматографе «Кристалл-5000» (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная насадочная колонка размером 3.0×0.25 м, неподвижная фаза си-

ликон SE-30 (5%), температура испарителя 160°C, температура детектора 220°C, газ-носитель – азот (30 мл/мин), температуре колонки 120°C. Предварительно пробу взвешивали, нейтрализовали 2–3 мл 25 мас. % раствором аммиака (ч.д.а., ОАО Новомосковская Акционерная компания «Азот») и добавляли точно взвешенное количество 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (99,99%, Sigma-Aldrich) (внутренний стандарт) [12].

Конденсацию формальдегида с *трет*-бутанолом в условиях катализа фосфорной кислотой и синтетическими цеолитами А и X проводили на лабораторной установке (рис. 1).

В стальной автоклав объемом 15 см³, рассчитанный на давление 0.7 МПа, загружали расчетные количества формальдегида, фосфорной кислоты, синтетических цеолитов, *трет*-бутанола. Цеолиты предварительно высушивали от влаги при 150°C в течение 2 ч. Постоянную температуру в реакционной массе поддерживали с использованием термостата. Процесс осуществляли в интервале температур 100–150°C. В качестве теплоносителя использовали силиконовое масло марки ПМС-500 (НПО «Химтэк»). Давление в автоклаве определялось давлением паров реагентов при заданной температуре и составляло 0.5–0.6 МПа. Время проведения процесса 40–250 мин. Все эксперименты проводили в кинетической области при скорости вращения перемешивающего устройства 60 об/мин. По окончании опыта реакционную смесь охлаждали в течение 1 ч, выгружали из реактора, цеолит отфильтровывали от реакционной массы. Масляный и водный слой отдельно подвергали дальнейшей обработке. Для проверки воспро-

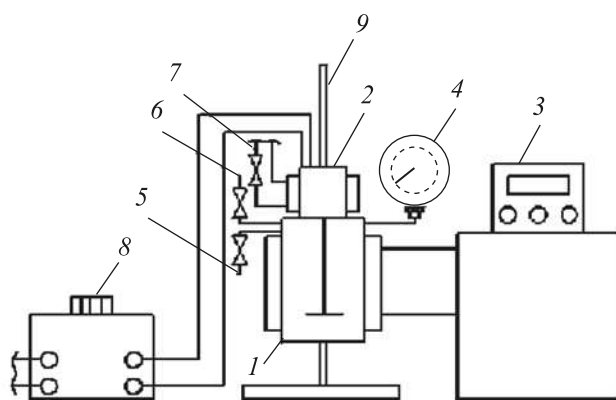


Рис. 1. Установка для конденсации формальдегида с *трет*-бутанолом: 1 – автоклав; 2 – привод мешалки; 3 – термостат; 4 – манометр; 5, 6 – вентили для стравливания давления; 7 – вентиль охлаждения двигателя перемешивающего устройства; 8 – лабораторный трансформатор; 9 – штатив.

Таблица 2. Зависимость селективности образования и выхода ДМД от типа синтетического цеолита (время реакции 2 ч; содержание H_3PO_4 ~5 мас. %; содержание цеолита ~5 мас. %; давление 0.5–0.6 МПа; температура реакции 120°C; мольное соотношение *трет*- C_4H_9OH : CH_2O = 1 : 2)

Синтетический цеолит	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
КА-У	38	51	74
NaA-У	54	55	97
CaA-У	51	53	96
CaX	39	50	77
NaX	36	49	72

изводимости результатов каждый единичный эксперимент повторяли 3 раза. Ошибка эксперимента не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования зависимости селективности образования целевого 4,4-диметил-1,3-диоксана от времени реакции, температуры, соотношения реагентов, содержания фосфорной кислоты и типов синтетических цеолитов при конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом нами проведен ряд экспериментов по линейной (одноградиентной) оптимизации указанного процесса. По каждому из параметров проведения реакции были составлены таблицы «оптимизируемый параметр – селективность (выход) – ДМД» (все остальные параметры при этом оставались неизменными). Затем по экстремуму зависимостей устанавливали оптимальное значение каждого параметра.

Выбор метода линейной оптимизации обусловлен необходимостью установления вклада по отдельности каждого фактора (температуры, содержания фосфорной кислоты и цеолита, соотношения реагентов) на селективность образования ДМД в сложном многокальном [13] процессе конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом. Поиск оптимального значения каждого из параметров, влияющего на селективность образования ДМД, был выстроен согласно значимости вклада каждого из них в процесс, а именно в следующем порядке – содержание цеолита и фосфорной кислоты (мас. %) в реакционной массе, температура, время проведения процесса, соотношение реагентов.

Первоначально было показано влияние типа используемого цеолита на селективность образования и выход целевого ДМД (табл. 2).

Показано, что наибольшая (96–97%) селективность образования ДМД достигается при использовании цеолита NaA-У. Указанный факт, согласуется с ранее предложенным теоретическим подходом по увеличению селективности образования 1,3-диоксанов (transition state shape selectivity), основанном на сочетании двух основных взаимодополняющих факторах – образовании 1,3-диоксанов внутримолекулярной стабилизацией карбокатиона с участием олигомеров формальдегида (циклическое переходное состояние) и конфигурационным подобием переходного состояния 1,3-диоксанов с размером пор цеолита (пористого материала) (принцип shape selectivity) [5, 7].

Поэтому дальнейшую оптимизацию параметров (время реакции, температура, соотношение реагентов, содержание фосфорной кислоты и синтетических цеолитов) проведения Принса реакции с участием *трет*-бутанола и водного формальдегида проводили в присутствии цеолита NaA-У.

Серия экспериментов (табл. 3 и 4) направлена на выявление влияния содержания (мас. %) фосфорной кислоты и синтетического цеолита NaA-У на селективность образования и выхода ДМД.

Установлено, что наибольшая (96–97%) селективность по ДМД достигается при содержании фосфорной кислоты и цеолита NaA-У в 5–6 мас. %. Следует отметить, что увеличение количества фосфорной кислоты и цеолита NaA-У в реакционной массе ведет к частичной необратимой адсорбции

Таблица 3. Результаты линейной оптимизации процесса конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии синтетического цеолита NaA-Y по содержанию фосфорной кислоты (время реакции 2 ч, содержание цеолита ~5 мас. %, давление 0.5–0.6 МПа, температура реакции 120°C, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН : CH₂O = 1 : 2)

Содержание фосфорной кислоты, мас. %	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
2	37	48	76
3	42	53	78
5	58	60	97
6	57	59	96
7	34	46	73

Таблица 4. Результаты линейной оптимизации процесса конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом по содержанию синтетического цеолита NaA-Y (время реакции 2 ч, содержание H₃PO₄ ~5 мас. %, давление 0.5–0.6 МПа, температура реакции 120°C, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН : CH₂O = 1 : 2)

Содержание цеолита NaA-Y, мас. %	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
0	42	54	76
3	51	57	89
5	58	61	95
6	59	60	98
7	42	47	88
10	40	45	87

Таблица 5. Результаты линейной оптимизации процесса конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом по температуре в присутствии цеолита NaA-Y (время реакции 2 ч, содержание H₃PO₄ ~5 мас. %, содержание цеолита ~5 мас. %, давление 0.5–0.6 МПа, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН : CH₂O = 1 : 2)

Температура, °C	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
100	23	25	90
110	42	45	92
120	55	56	98
130	54	57	95
150	43	52	83

[14] или разложению целевого ДМД [1] (в случае цеолита) и осмолению реакционной массы (в случае фосфорной кислоты) [15].

Нами также показано влияние температуры на селективность образования ДМД (табл. 5).

Выявлено, что при температуре 120–130°C селективность по целевому ДМД составляет ~95–98%. Следует отметить, что увеличение температуры реакции (выше 130°C) ведет к осмолению реакционной массы что, вероятно, связано с полимеризацией 2-метилпропена [16], образующегося

в ходе дегидратации *трет*-бутанола [17], а также образованием серии побочных продуктов (ненасыщенных спиртов, диолов) [18].

В следующей серии экспериментов проводили подбор оптимального времени проведения реакции в интервале температур 120–130°C. В табл. 6 представлена зависимость селективности образования ДМД от времени реакции.

Так, при проведении реакции в течение 150–180 мин, селективность образования ДМД достигает 97 мас. %. Полученные данные показывают,

Таблица 6. Результаты линейной оптимизации процесса конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом по времени в присутствии цеолита NaA-Y (содержание H_3PO_4 ~5 мас. %, содержание цеолита ~5 мас. %, давление 0.5–0.6 МПа, температура реакции 120°C, мольное соотношение *трет*- C_4H_9OH : CH_2O = 1 : 2)

Время реакции, мин	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
40	16	20	82
60	22	24	91
150	52	55	95
180	57	58	97
250	43	54	79

Таблица 7. Результаты линейной оптимизации процесса конденсации *трет*-бутанола с формальдегидом в присутствии синтетического цеолита NaA-Y по соотношению *трет*- C_4H_9OH и CH_2O (время реакции 2 ч, содержание H_3PO_4 ~5 мас. %, содержание цеолита ~5 мас. %, давление 0.5–0.6 МПа, температура реакции 120°C)

Соотношение реагентов (<i>трет</i> - C_4H_9OH : CH_2O), моль	Выход ДМД от теоретического, мас. %	Конверсия по формальдегиду, мас. %	Селективность образования ДМД, мас. %
3 : 1	44	56	78
2.5 : 1	45	55	82
2 : 1	48	58	83
1 : 1	44	51	85
1 : 2	51	52	98
1 : 2.5	47	49	96
1 : 3	42	51	82

что увеличение (более 200 мин) времени реакции ведет к уменьшению избирательности по целевому ДМД, что, по-видимому, связано с трансформациями образующегося ДМД и протеканием ряда параллельных реакций, приводящих к образованию побочных продуктов [18].

В ходе исследований была выявлена зависимость селективности образования целевого ДМД от соотношения реагентов реакции (табл. 7).

Проведенные опыты позволяют сделать вывод о том, что оптимальным мольным соотношением *трет*-бутанола и формальдегида, обеспечивающим селективность по ДМД 96–98 %, является ~1 : (2.0–2.5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Так, с использованием метода линейной оптимизации нами выявлены достоверные, но ограниченные для конкретного процесса – конденсации

трет-бутанола и водного формальдегида в присутствии цеолитов – условия, приводящие к образованию ДМД с селективностью ~98%. Оптимальные условия реакции – время реакции (150–180 мин), температура реакции (120–130°C), содержание фосфорной кислоты (5–6 мас. %) и цеолита NaA-Y (5–6 мас. %), соотношение реагентов (*трет*- C_4H_9OH : CH_2O = 1 : (2–2.5) – для процесса конденсации *трет*-бутанола и водного формальдегида.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тухватшин Вадим Салаватович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6272-0706>

Талипова Гузалия Рафаиловна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0627-8524>

Талипов Рифкат Фаатович, д.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-5942-8234>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука. 2002. 696 с.
2. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия. 1973. 296 с.
3. Современные проблемы нефтеоргсинтеза и нефтепереработки: Сборник научных трудов ВНИИНефтехим. СПб.: НПО «Профессионал». 2009. 451 с.
4. Кузьмин В.З., Гильмутдинов Н.Р., Сафин Д.Х., Бурганов Т.Г., Лиакумович А.Г., Милославский Г.Ю., Сахабутдинов А.Г., Сибатагуллин Г.Г., Сафарова И.И., Ахмедьянова Р.А. Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана // Патент РФ № 2330848. 2008.
5. Smit B., Maesen L.M. Towards a molecular understanding of shape selectivity // *Nature*. 2008. V. 451. № 7. P. 671–678. <https://doi.org/10.1038/nature06552>.
6. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 998–1017 [Lisichkin G.V., Krutyakov Yu. A. Molecularly imprinted materials: synthesis, properties, applications // *Russian Chemical reviews*. 2006. V. 75. № 10. P. 901–918. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n10ABEN003618>].
7. Вакулин И.В., Пасько П.А., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р., Купова О.Ю. Влияние диаметра пор цеолитов на величину энергии активации образования 4-алкил-1,3-диоксанов по реакции Принса // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 3. С. 340–345. <https://doi.org/10.1134/S045388111903016X> [Vakulin I.V., Pas'ko P.A., Talipov R.F., Talipova G.R., Kupova O.Y. Influence of the pore diameter in zeolites on the activation energy of formation of 4-alkyl-1,3-dioxanes in the Prins reaction // *Kinetics and catalysis*. 2019. V. 60. № 3. P. 320–324. <https://doi.org/10.1134/S0023158419030157>].
8. Вакулин И.В., Купова О.Ю., Талипова Г.Р., Латыпова Г.Р., Талипов Р.Ф. Теоретические аспекты каталитического эффекта цеолитов и углеродных нанотрубок в реакции Принса // *Вестник Башкирского университета*. 2014. Т. 19. № 4. С. 1164–1166.
9. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни // *Соросовский образовательный журнал*. 1998. № 7. С. 70–76.
10. Миначев Х.М., Гаранин В.И., Исаков В.И. Применение синтетических цеолитов (молекулярных сит) в катализе // *Успехи химии*. 1966. Т. 35. № 12. С. 2151–2169. [Minachev Kh.M., Garanin, V.I., Isakov Ya.I. Application of synthetic zeolites (molecular sieves) to catalysis // *Russian Chemical Reviews*. 1966. V. 35. № 12. P. 903–917. <https://doi.org/10.1070/RC1966v035n12ABEN001548>].
11. Фадеева В.И., Шеховцова Т.Н., Иванов В.М. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа. 2003. 463 с.
12. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1977. 182 с.
13. Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г. Реакция Принса как совокупность AdE-превращений, объединенных общим названием // *Башкирский химический журнал*. 1997. Т. 4. № 3. С. 10–13.
14. Ovchinnikov G.A., Gorskikh V.A., Fassalova I.I., Tikhvatshin V.S., Talipov R.F. Кинетика адсорбции 4,4-диметил-1,3-диоксана из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. V. 61. № 12. P. 81–86. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5542>.
15. Wu G., Wu Y., Rao G., Liu Y. Роль комплексообразования в катионной полимеризации изобутилена в присутствии систем кислота Льюиса–эфир // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1997. Т. 39. № 7. С. 1237–1240.
16. Голованов А.А., Писарева В.С., Плещев М.И. Межмолекулярная дегидратация трет-бутанола со спиртами С3–С4 на катионите КУ-2×8 // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2010. Т. 39. № 3. С. 44–47.
17. Эмануэль Н.М. Проблема селективности химических реакций // *Успехи химии*. 1978. Т. 47. № 8. С. 1329–1394 [Emanuel' N.M. The problems of the selectivity of chemical reactions // *Russian Chemical Reviews*. 1978. V. 47. № 10. P. 705–741. <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n08ABEN002256>].
18. Пинсон В.В., Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., де Векки А.В. Идентификация побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // *Известия Санкт-петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2015. № 28. С. 51–57. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.28.51>.