

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ИЗ *трет*-БУТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© В. С. Тухватшин, Р. Ф. Талипов, Г. Р. Талипова

Башкирский государственный университет,
450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2022 г.
После доработки 1 сентября 2022 г.
Принята к публикации 3 октября 2022 г.

Диоксанный метод производства изопрена представляет собой химически двустадийный процесс, основанный на расщеплении 4,4-диметил-1,3-диоксана. Последний синтезируют конденсацией изо-С₄H₈ или трет-С₄H₉ОН с СН₂O (реакция Принса). Одним из недостатков рассматриваемого метода синтеза изопрена является образование до 30–40 мас% побочных продуктов (дигидропиранов, диолов, ненасыщенных спиртов и т. д.) на стадии синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана. Недостаточно высокая селективность образования 4,4-диметил-1,3-диоксана обусловлена многоканальностью реакции Принса, поэтому заметное повышение селективности процесса не может быть достигнуто только лишь за счет оптимизации реализуемых в настоящее время технологических схем диоксанового способа производства изопрена. В работе с использованием метода линейной оптимизации подобраны параметры проведения реакции трет-С₄H₉ОН с СН₂O в присутствии углеродсодержащих пористых материалов. Установлено, что при конденсации трет-С₄H₉ОН с СН₂O в условиях катализа как углеродными нанотрубками, так и пористым стеклоуглеродом можно получать 4,4-диметил-1,3-диоксан с селективностью до ~99 мас%.

Ключевые слова: *изопрен; 4,4-диметил-1,3-диоксан; углеродные нанотрубки; пористый стеклоуглерод; селективность; реакция Принса; трет-бутанол; оптимизация*

DOI: 10.31857/S0044461822070040; EDN: DMDZIV

4,4-Диметил-1,3-диоксан — ключевой полупродукт «диоксанового» метода синтеза изопрена-мономера — получают по реакции Принса с участием изо-С₄H₈ или *трет*-С₄H₉ОН в условиях кислотного катализа. Недостаточная селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, обусловленная образованием побочных продуктов (гидрированных пиранов, 1,3-диолов и т. д.),* является существенным недостатком представленного способа синтеза изопрена. Этот факт связан, по-видимому, с многоканальностью реакции Принса [1]. Селективность существующих методов синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана в реализуемых в настоящее время технологических схемах «диоксанового» метода получения изопрена не превышает

70% [2, 3]. Показано, что селективность образования 4,4-диметил-1,3-диоксана при взаимодействии СН₂O с изо-С₄H₈ или *трет*-С₄H₉ОН может быть повышена при введении в процесс цеолитов [4–7].

Цель работы — выявление оптимальных условий получения 4,4-диметил-1,3-диоксана из *трет*-С₄H₉ОН в присутствии углеродсодержащих пористых материалов (на примере углеродных нанотрубок и пористого стеклоуглерода).

Экспериментальная часть

Для приготовления водных растворов СН₂O (29–32 мас%)** использовался параформ (ч., ЗАО

* Платэ Н. А., Сливинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. С. 136–140.

** Огородников С. К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. С. 116–132.

«Вектон»). В работе использовались углеродные нанотрубки (диаметр пор 7–11 Å, № 308068-56-6, ООО «Томский катализаторный завод») и пористый стеклоглуглерод, полученный из термостойкого полиариленфталата (ч.д.а., ООО «РТ-Эпафлекс») по методике [8].

4,4-Диметил-1,3-диоксан синтезировали по следующей методике: в автоклав на 15 см³ помещали расчетные количества водного CH₂O, концентрированной H₃PO₄ (ч., ЗАО «Уфимская химическая компания»), углеродсодержащего пористого материала и трет-С₄H₉ОН (ч.д.а., ООО «Компонент реактив»). Автоклав закрепляли в перемешивающем устройстве и помещали в теплоноситель с заранее установленной температурой в пределах 100–150°C. Далее включали перемешивание. По окончании эксперимента автоклав охлаждали, реакционную смесь выгружали из реактора, пористый материал отделяли фильтрованием от реакционной массы.

Определение CH₂O в реакционной массе проводили сульфитным методом.* Предварительно пробу реакционной массы взвешивали, нейтрализовали расчетным количеством 0.1 М NaOH, разбавляли 2–3 мл дистиллированной воды (аквадистиллятор ДЭ-4 модель 737, ООО «ПрофМТ»). Раствор NaOH требуемой концентрации готовили из стандарт-титров (ЗАО «Уралхиминвест»).

4,4-Диметил-1,3-диоксан в реакционной массе определяли хроматографическим методом на хроматографе Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк»),

снабженном колонкой Chrom W-HP [длина 1.0 м, неподвижная фаза силикон SE-30 (5%)]. Газ-носитель — азот (30 мл·мин⁻¹). Детектор — пламенно-ионизационный. Анализ проводили при температуре испарителя 160°C, температуре детектора 220°C и температуре колонки 120°C. Предварительно пробу реакционной массы нейтрализовывали 2–3 мл концентрированного NH₃ (ч.д.а., ОАО «Новомосковская акционерная компания «Азот»), добавляли точно взвешенное количество 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (99.99%, Sigma-Aldrich, кат. № 1122-03-8) (внутренний стандарт).**

Обсуждение результатов

С применением метода линейной оптимизации были подобраны параметры проведения реакции трет-С₄H₉ОН с CH₂O в условиях (со)катализа углеродсодержащими пористыми материалами, при которых селективность по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану достигает ~95–99% (табл. 1–5).

Оптимальной температурой проведения процесса конденсации трет-С₄H₉ОН и CH₂O является 120–130°C, так как селективность по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану достигает значений ~98 (в случае использования углеродных нанотрубок) и ~99 мас% (в случае применения пористого стеклоглуглерода) (табл. 1). Повышение температуры реакции более 130°C (в случае как углеродных нанотрубок, так и

Таблица 1

Параметры реакции трет-С₄H₉ОН с CH₂O при различной температуре (время реакции 2 ч, содержание H₃PO₄ и углеродсодержащего пористого материала ~5 мас%, мольное соотношение трет-С₄H₉ОН/CH₂O = 1/2)

Температура, °С	Материал (со)катализатора					
	углеродные нанотрубки			пористый стеклоглуглерод		
	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%
100	49	53	92	56	59	95
110	55	59	93	61	63	96
120	86	88	97	90	91	99
130	90	92	98	92	93	99
150	75	90	83	79	90	88

* Фадеева В. И., Шеховцова Т. Н., Иванов В. М. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высш. шк., 2001. С. 240–241.

** Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высш. шк., 1977. С. 129–134.

Таблица 2

Параметры реакции *трет*-C₄H₉ОН с CH₂O при различном содержании H₃PO₄ в реакционной массе (время реакции 2 ч, содержание углеродсодержащего пористого материала ~5 мас%, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН/CH₂O = 1/2)

Содержание H ₃ PO ₄ , мас%	Материал (со)катализатора					
	углеродные нанотрубки			пористый стеклоуглерод		
	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%
2	52	60	87	67	74	90
3	65	73	89	74	80	92
5	84	86	97	88	89	99
6	86	88	98	89	90	99
7	64	72	89	66	72	92

пористого стеклоуглерода) приводит к осмолению реакционной массы, что, по-видимому, обусловлено полимеризацией *изо*-C₄H₈, образующегося при дегидратации *трет*-C₄H₉ОН [9].

Установлено, что наибольшая (97–99 мас%) селективность по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану достигается при использовании 5-6 мас% H₃PO₄ (табл. 2) при использовании как углеродных нанотрубок, так и пористого стеклоуглерода. При увеличении содержания H₃PO₄ в реакционной массе более чем 6 мас% наблюдается ее осмоление.

Максимальная селективность по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану достигается при использовании 6–7 мас% каждого из углеродсодержащих пористых материалов (табл. 3). С увеличением содержания

пористого материала (углеродные нанотрубки или стеклоуглерод) в реакционной массе наблюдается снижение выхода целевого 4,4-диметил-1,3-диоксана, по-видимому, из-за частичной адсорбции последнего [10].

Конденсация *трет*-C₄H₉ОН с CH₂O в течение 150–180 мин в присутствии как углеродных нанотрубок, так и пористого стеклоуглерода приводит к увеличению селективности по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану до ~95–99 мас% (табл. 4). Уменьшение селективности образования 4,4-диметил-1,3-диоксана наблюдается при проведении реакции более 250 мин. Этот факт, по-видимому, обусловлен образованием продуктов разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана [11].

Таблица 3

Параметры реакции *трет*-C₄H₉ОН с CH₂O при различном содержании углеродсодержащего пористого материала в реакционной массе (время реакции 2 ч, содержание H₃PO₄ ~5 мас%, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН/CH₂O = 1/2)

Содержание пористого материала, мас%	Материал (со)катализатора					
	углеродные нанотрубки			пористый стеклоуглерод		
	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%
0	52	61	85	71	72	89
3	80	87	92	86	92	93
5	86	89	96	97	98	99
6	93	94	99	98	99	99
7	80	82	97	85	98	96
10	75	81	93	79	83	75

Таблица 4

Параметры реакции *трет*-C₄H₉ОН с CH₂O при различном времени проведения (содержание H₃PO₄ и углеродсодержащего пористого материала ~5 мас%, мольное соотношение *трет*-C₄H₉ОН/CH₂O = 1/2)

Время реакции, мин	Материал (со)катализатора					
	углеродные нанотрубки			пористый стеклоуглерод		
	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%
40	38	42	91	43	44	97
60	59	64	92	73	74	99
150	89	93	95	94	95	99
180	90	91	97	96	97	99
250	71	85	83	77	87	89

Таблица 5

Параметры реакции *трет*-C₄H₉ОН с CH₂O при различном соотношении реагентов (время реакции 2 ч, содержание H₃PO₄ и углеродсодержащего пористого материала ~5 мас%)

Соотношение <i>трет</i> -C ₄ H ₉ ОН: CH ₂ O, моль:моль	Материал (со)катализатора					
	углеродные нанотрубки			пористый стеклоуглерод		
	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%	выход 4,4-диметил-1,3-диоксана, мас%	конверсия по CH ₂ O, мас%	селективность по 4,4-диметил-1,3-диоксану, мас%
3:1	48	60	80	55	65	84
2.5:1	52	61	84	63	71	88
2:1	55	65	85	75	79	94
1:1	64	67	96	76	80	95
1:2	86	88	97	88	89	99
1:2.5	77	85	91	79	85	93
1:3	49	55	89	45	61	84

В ходе проведенных экспериментов варьировали мольное соотношение CH₂O и *трет*-C₄H₉ОН (табл. 5). Проведенные опыты позволили сделать вывод о том, что оптимальным мольным соотношением *трет*-C₄H₉ОН и CH₂O является 1:1 или 1:2 при использовании как углеродных нанотрубок, так и стеклоуглерода, обеспечивающим селективность по целевому 4,4-диметил-1,3-диоксану 95–99 мас%.

Выводы

Методом линейной оптимизации условий взаимодействия *трет*-C₄H₉ОН и CH₂O в условиях (со)-катализа углеродными нанотрубками или пористым стеклоуглеродом выявлены условия синтеза 4,4-ди-

метил-1,3-диоксана с селективностью до ~99 мас% и выходом до ~89%.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Р. Ф. Талипов — постановка задач исследования и плана экспериментальной работы; В. С. Тухватшин — синтез 4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии углеродных нанотрубок; Г. Р. Талипова — синтез

4,4-диметил-1,3-диоксана в присутствии пористого стеклоуглерода.

Информация об авторах

Тухватишин Вадим Салаватович, к.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6272-0706>

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

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

Список литературы

- [1] *Miranda P. O., Carballo R. M., Ramirez M. A., Martín V. S., Padron J. I.* Unexpected halogen exchange with halogenated solvents in the iron (III) promoted oxa-alkyne and aza-alkyne Prins cyclizations // *Arkivoc*. 2007. N 8. P. 331–343. <https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0008.430>
- [2] Пат. РФ 2255936 (опубл. 2005). Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана.
- [3] Пат. РФ 2330848 (опубл. 2008). Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана.
- [4] *Wang J., Jaenicke S., Chuah G. K., Hua W., Yue Y., Gao Z.* Acidity and porosity modulation of MWW type zeolites for nopol production by Prins condensation // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. N 12. P. 1131–1135. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.034>
- [5] *Do M. D., Jaenicke S., Chuah G. K.* Mesoporous Zr-SBA-15 as a green solid acid catalyst for the Prins reaction // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 1417–1424. <https://doi.org/10.1039/C2CY20084H>
- [6] *Vasiliadou E. S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R. F.* Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 5794–5806. <https://doi.org/10.1039/C8CY01667D>
- [7] *Vasiliadou E. S., Gould N. S., Lobo R. F.* Zeolite-catalyzed formaldehyde-propylene Prins condensation // *ChemCatChem*. 2017. V. 9. N 3. P. 4417–4425. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701315>
- [8] *Крайкин В. А., Мусина З. Н., Галкин Е. Г., Кузнецов С. И., Егоров А. Е., Салазкин С. Н.* Деструкция политерфениленфталита при высоких температурах // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2006. Т. 48. № 12. P. 2159–2177 [*Kraikin V. A., Musina Z. N., Galkin E. G., Kuznetsov S. I., Egorov A. E., Salazkin S. N.* Degradation of poly(terphenylenephthalide) at high temperatures // *Polym. Sci. Ser. A*. 2006. V. 48. N 12. P. 1287–1303. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06120108>].
- [9] *Wu G., Wu Y., Rao G., Liu Y.* Роль комплексообразования в катионной полимеризации изобутилена в присутствии систем кислота Льюиса-эфир // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 1997. Т. 39. № 7. С. 1237–1240.
- [10] *Овчинников Г. А., Горских В. А., Фасалова И. И., Тухватишин В. С., Талипов Р. Ф.* Кинетика адсорбции 4,4-диметил-1,3-диоксана из водных растворов синтетическими цеолитами в присутствии фосфорной кислоты // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. № 12. С. 81–86. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5542>
- [11] *Дыкман А. С., Леонтьев П. Ю., де Векке А. В.* Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2018. Т. 50. № 24. С. 39–42.