

УДК 544.4+544.47+544.422

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛПРОПЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

© 2022 г. Г. А. Овчинников^а, В. С. Тухватшин^а*, Р. С. Илибаев^б, Р. Ф. Талипов^а

^аФГБОУ ВО Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, Уфа, Башкортостан, 450076 Россия

^бООО Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов, ул. Левый берег, 6, Ишимбай, Башкортостан, 453203 Россия

*e-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Известно, что цеолиты проявляют каталитическую активность в реакции Принса. Установлено, что их использование позволяет повысить селективность реакции Принса с 2-метилпропеном, а зависимость эффективных констант скоростей расходования формальдегида и накопления 4,4-диметил-1,3-диоксана от диаметра пор цеолитов носит экстремальный характер. Актуальность представленной работы обусловлена тем, что знание кинетических закономерностей протекания реакции Принса в присутствии цеолитов типов А и X может способствовать регулированию селективности образования кислородсодержащих соединений, в частности, имеющего промышленную ценность 4,4-диметил-1,3-диоксана, при взаимодействии формальдегида и 2-метилпропена.

Ключевые слова: реакция Принса, синтетический цеолит, 4,4-диметил-1,3-диоксан, формальдегид, кинетика, порядок реакции, полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых, принцип геометрического подобия (shape selectivity), селективность

DOI: 10.31857/S0453881122040104

ВВЕДЕНИЕ

Основной промышленный метод получения изопрена основан на термокаталитическом разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), синтезируемого по реакции Принса из 2-метилпропена и водного формальдегида [1]. Значительным недостатком описанного способа является низкая селективность по ДМД, обусловленная появлением побочных продуктов (гидрированных пиранов, 1,3-диолов и т.д.), что связано, по-видимому, с многоканальностью реакции Принса [2].

Существующие на сегодняшний день способы увеличения селективности образования ДМД по вышеуказанной реакции [3–6] позволили повысить ее лишь до 70%.

Известно, что цеолиты проявляют каталитическую активность и широко применяются в органическом синтезе [7–12]. Имеется немало количество данных [13–15] об использовании цеолитов как катализаторов в реакции Принса. Также есть единичные примеры улучшения селективности по ДМД при взаимодействии формальдегида с 2-метилпропеном или *трет*-бута-

нолом в условиях катализа ZSM-5, ZSM-11, REY, H-ZSM-5, H-Boralite, Fe(ZSM)-5, Al(ZSM)-5, H(Fe)ZSM-5, H(Al)ZSM-5 [16–19].

В работах [16–18] отмечается, что при взаимодействии 2-метилпропена с формальдегидом в присутствии цеолита ZSM-5 (диаметр пор ~ 5.6 Å) выход ДМД ниже, чем в условиях катализа цеолитом REY (диаметр пор ~ 12.4 Å). Однако наряду с увеличением выхода ДМД при использовании цеолита REY в сравнении с ZSM-5, наблюдается образование серии побочных продуктов, ненасыщенных спиртов и диолов, что указывает на невысокую селективность реакций.

Представленные литературные данные свидетельствуют о том, что выбор цеолита в качестве катализатора для реакции Принса осуществляется случайным образом. Это не гарантирует использования наиболее эффективного пористого материала в изучаемой реакции.

Ранее с применением принципов селективности по форме переходного состояния (transition state shape selectivity) [20, 21] была теоретически обоснована возможность увеличения селективности образования 1,3-диоксанов в присутствии пористых материалов [22, 23]. На примере ряда алкенов, в том числе 2-метилпропена, квантово-

Сокращения и обозначения: ДМД – 4,4-диметил-1,3-диоксан.

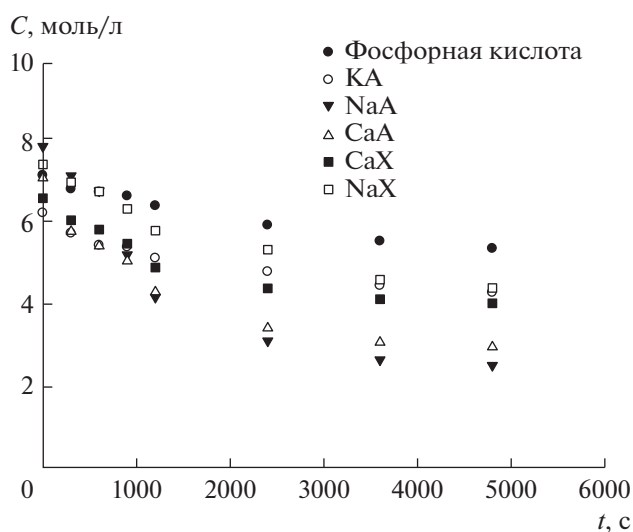


Рис. 1. Кинетические кривые расхода формальдегида в реакции с 2-метилпропеном в присутствии фосфорной кислоты и синтетических цеолитов типов А и Х при 75°С.

химическими расчетами показаны взаимодействия переходных состояний реакций образования 4-алкилдиоксанов-1,3 с цеолитами структурного типа $\text{Ca}_x[\text{Al}_2\text{Si}_y\text{O}_z] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, содержащими полости различного диаметра. Оно носит экстремальный характер с максимумом при размере пор 5.1–5.4 Å [23].

Целью настоящей работы является систематическое экспериментальное исследование возможности использования принципа *shape selectivity* (на примере катализа синтетическими цеолитами) для повышения селективности реакции Принса с 2-метилпропеном с применением метода формальной кинетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синтетические цеолиты марок КА, NaА, СаА, СаХ, NaХ (ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”, г. Ишимбай). Газохроматографический анализ проводили на хроматографе Кристалл-5000 (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором на стеклянной колонке длиной 3.0 м, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%), рабочая температура колонки – 50–220°С. В качестве газа-носителя применяли азот (30 мл/мин). Анализ выполняли при температуре испарителя 160°С, температуре детектора 220°С и температуре колонки 120°С. Растворители сушили по стандартным методикам [24].

Методика проведения кинетических экспериментов

В колбу, снабженную термометром, обратным холодильником, пробоотборником и механической мешалкой, добавляли водный раствор формальдегида концентрацией 6–8 моль/л, 2.65 г синтетических цеолитов (5 мас. %) и 3.3 мл 1,4-диоксана как гомогенизатора. Затем в реакционную смесь барботировали 2-метилпропен (2 л/ч) при заданной температуре и приливали 2.0 мл 81%-ной ортофосфорной кислоты (5 мас. %). Этот момент принимали за начало отчета времени реакции. Пробы объемом по 0.7 мл для анализа формальдегида и ДМД отбирали отдельно. Все эксперименты проводили в кинетической области при скорости вращения мешалки 16.5 об/с.

Определение концентрации формальдегида

Пробу взвешивали, нейтрализовывали расчетным количеством 0.1 М NaOH, разбавляли 2.0 мл дистиллированной воды и осуществляли определение формальдегида сульфитным методом [25].

Определение концентрации ДМД

Пробу взвешивали, нейтрализовывали 2.0 мл концентрированного аммиака, добавляли точно взвешенное количество 4,4,5-триметил-1,3-диоксана (внутренний стандарт) и проводили хроматографическое определение ДМД [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию вели в присутствии 5 мас. % фосфорной кислоты и 5 мас. % синтетических цеолитов при 75°С в избытке 2-метилпропена.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные кинетические кривые расхода формальдегида и образования ДМД в реакции Принса с участием 2-метилпропена в присутствии фосфорной кислоты и синтетических цеолитов.

На рис. 3 и 4 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расхода формальдегида и накопления ДМД в реакции Принса с участием 2-метилпропена в присутствии фосфорной кислоты и в отсутствие синтетических цеолитов.

Установлено [27], что кинетические кривые расходования формальдегида и образования ДМД в реакции Принса с 2-метилпропеном в присутствии фосфорной кислоты (в отсутствие добавок цеолитов) (рис. 1 и 2) удовлетворительно ($R = 0.962–0.980$) линейризуется в координатах $\ln C-t$ (рис. 3 и 4), что свидетельствует о первом порядке реакции по формальдегиду и ДМД. По тангенсу угла наклона рассчитаны значения эффективных констант скоростей расхода формаль-

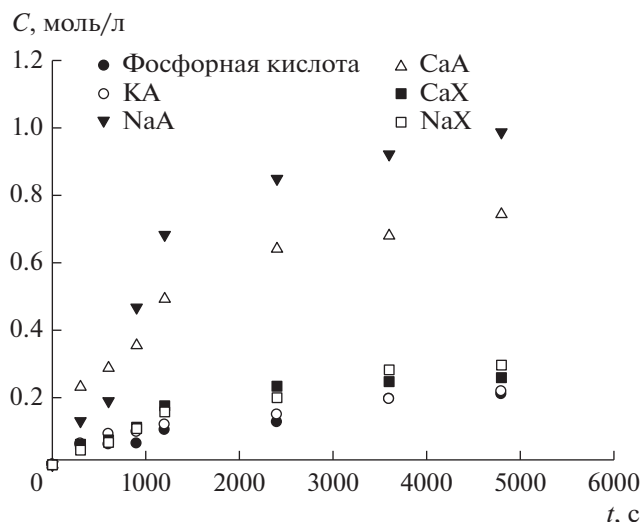


Рис. 2. Кинетические кривые накопления ДМД по реакции 2-метилпропена с формальдегидом в присутствии фосфорной кислоты и синтетических цеолитов типов А и Х при 75°С.

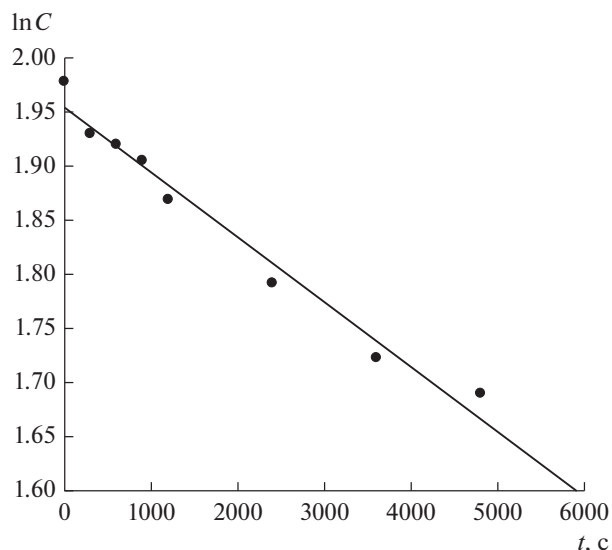


Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расхода формальдегида в реакции с 2-метилпропеном в присутствии фосфорной кислоты при 75°С.

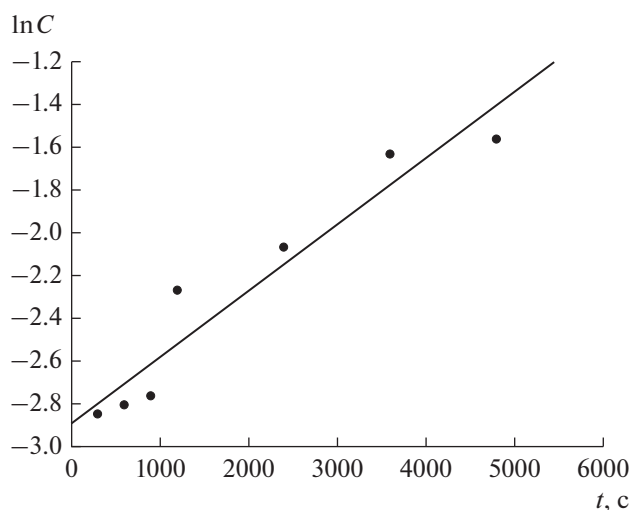


Рис. 4. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления ДМД в реакции с 2-метилпропеном в присутствии фосфорной кислоты при 75°С.

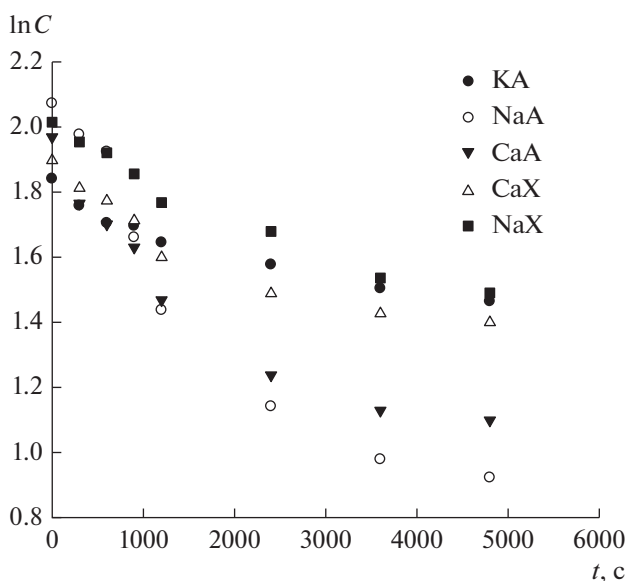


Рис. 5. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расхода формальдегида в реакции с 2-метилпропеном в присутствии синтетических цеолитов при 75°С.

дегида ($k_{эфф} = (1.51 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) и образования ДМД ($k_{эфф} = (3.11 \pm 0.14) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$).

При проведении реакции формальдегида с 2-метилпропеном в присутствии синтетических цеолитов кинетические кривые расходования формальдегида и образования ДМД приобретают S-образный вид (рис. 1 и 2), а полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых имеют два выраженных участка (рис. 5 и 6).

Сложный характер кинетических кривых обусловлен одновременным протеканием нескольких процессов – адсорбцией ДМД и формальдегида на цеолитах, взаимодействием формальдегида и 2-метилпропеном как в объеме, так и на поверхности цеолита.

На рис. 5 и 6 представлены полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых расхода формальдегида и накопления ДМД в реакции

Таблица 1. Зависимости эффективных констант скоростей расходования формальдегида и накопления ДМД от диаметра пор синтетических цеолитов (5 мас. %, 75°C)

Цеолит	$d_{\text{пор}}, \text{Å}$	Величина эффективной константы скорости реакции расходования CH_2O , $k \times 10^5, \text{c}^{-1}$	Величина эффективной константы скорости реакции накопления ДМД, $k \times 10^5, \text{c}^{-1}$
КА	3	0.51 ± 0.02	1.71 ± 0.09
NaA	4	1.42 ± 0.07	6.05 ± 0.32
CaA	5	1.01 ± 0.07	6.17 ± 0.41
CaX	8	0.55 ± 0.03	4.34 ± 0.22
NaX	9	0.81 ± 0.06	4.65 ± 0.24

Принса с участием 2-метилпропена в присутствии фосфорной кислоты и синтетических цеолитов.

На первом участке полулогарифмических анаморфоз (рис. 5) (в области до 1200 с) скорость расходования формальдегида определяется адсорбцией формальдегида на цеолите и реакцией формальдегида с 2-метилпропеном в объеме. Излом полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых (рис. 5) формальдегида в области 1200 с, по-видимому, можно объяснить тем, что скорость расходования формальдегида в большей степени обусловлена процессом равновесной адсорбции формальдегида [28], а не скоростью реакции формальдегида с 2-метилпропеном в объеме.

В области после 1200 с полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых (рис. 5) скорость расходования формальдегида уже в большей степени определяется скоростью реакции формальдегида с 2-метилпропеном на поверхности цеолита, а не скоростью реакции в объеме.

На первом участке полулогарифмических анаморфоз (в области до 1200 с) (рис. 6) скорость образования ДМД обусловлена взаимодействием формальдегида и 2-метилпропена в объеме и его последующей адсорбцией на цеолите. Причем выраженный S-образный характер кинетических кривых (рис. 3), а также излом на соответствующих им полулогарифмических анаморфозах (рис. 6), вероятно, вызван тем, что скорость адсорбции ДМД на порядок выше [29] скорости его образования в объеме.

На втором участке кривых (рис. 6) после установления сорбционного равновесия (в области после 1200 с) скорость процесса образования ДМД в большей степени определяется скоростью конденсации формальдегида и 2-метилпропена на поверхности цеолита и в меньшей – в объеме.

Следовательно, на первом участке кинетических кривых (рис. 1 и 2) значителен вклад адсорбции формальдегида или ДМД, на втором же – реакции Принса с участием 2-метилпропена на поверхности цеолита. В связи с этим расчет эффективных констант скоростей расходования формальдегида и образования ДМД (табл. 1) проводили по тангенсу угла наклона второго участка (в области после 1200 с) полулогарифмических анаморфоз (рис. 5 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что реакция формальдегида с 2-метилпропеном на поверхности цеолита (рис. 5 и 6) удовлетворительно ($R = 0.982-0.997$) описывается уравнением кинетики первого порядка (рис. 3) по формальдегиду для всех используемых синтетических цеолитов. Это согласуется с тем, что в объеме ДМД преимущественно образуется из мономера и олигомеров формальдегида, а на поверхности – исключительно из олигомеров [30, 31].

Из представленных данных следует, что наибольшая скорость расходования формальдегида и накопления ДМД наблюдается в случае использования синтетических цеолитов NaA и CaA.

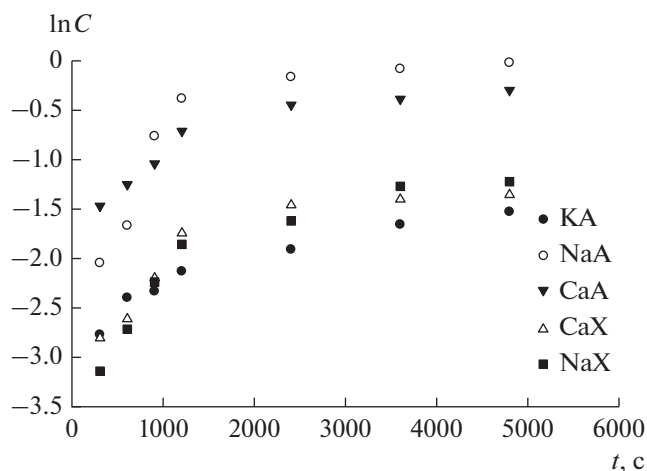


Рис. 6. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления ДМД по реакции 2-метилпропена с формальдегидом в присутствии синтетических цеолитов типов А и X при 75°C.

Установленный нами факт высокой активности синтетических цеолитов NaA (диаметр пор – 4 Å) и CaA (диаметр пор – 5 Å) может быть объяснен близостью величин диаметров пор указанных цеолитов и переходного состояния ДМД, что согласуется с принципом shape selectivity [20, 21] и расчетными данными [22].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва: Наука, 2002. 696 с.
2. Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г. // Башкирский химический журнал. 1997. Т. 4. № 3. С. 10.
3. Пат. 2255936 RU, 2005.
4. Пат. 991715 RU, 1999.
5. Пат. 2330848 RU, 2008.
6. Сафарова И.И. Дисс. ... канд. хим. наук. Казань: КНИТУ, 2009.
7. Hui L., Dong P., Ji D., Zhao X., Li Ch., Li G. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 368.
8. Григорьева Н.Г., Аглиуллин М.Р., Костылева С.А., Бубеннов С.В., Бикбаева В.Р., Гатауллин А.Р., Филлипова Н.А., Кутепов Б.И., Нарендер Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 62.
9. Пань Ф., Люй С., Янь Я., Ван Т. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 15. С. 559.
10. Gjylia S., Korpa A. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 214.
11. Li C., Li G., Dong P., Li H., Meng W., Zhang D. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 224.
12. Мурзин Д.Ю. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 85.
13. Dimitriu E., Gongescu D., Hulea V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 669.
14. Dimitriu E., Trong O.D., Kaliaguine S. // J. Catal. 1997. V. 170. P. 150.
15. Dimitriu E., Hulea V., Chelaru C., Hulea T., Kaliaguine S. // Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art. 1994. V. 84. P. 1997.
16. Dumitriu E., Hulea V., Fecete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.F., Guimon C. // Appl. Catal. A: Gen. 1999. V. 181. P. 15.
17. Venito P.B. // Micropor. Mater. 1994. V. 2. P. 297.
18. Chang C.D., Lang W.H., Bell W.K. Catalysis of Organic Reactions. New York: Basel, 1981. P. 74.
19. Hoelderuch W.F., Hesse M., Naumann F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1988. V. 27. P. 226.
20. Smit B., Maesen L.M. // Nature. 2008. V. 451. № 7. P. 671.
21. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998.
22. Вакулин И.В., Пасько П.А., Талипов Р.Ф., Талипова Г.Р., Купова О.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 340.
23. Вакулин И.В. Дис. ... докт. хим. наук. Уфа: БашГУ, 2013.
24. Тутце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Москва: Мир, 2012. 704 с.
25. Фадеева В., Шеховцова Т., Иванов В. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Москва: Высшая школа, 2003. 463 с.
26. Айвазов Б. Основы газовой хроматографии. Москва: Высшая школа, 1977. 182 с.
27. Морозов А.А., Сагитуллина Г.П., Сагитуллин Р.С. // Вестник Омского университета. 2009. № 2. С. 164.
28. Овчинников Г.А., Горских В.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф. // Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 12. С. 71.
29. Ovchinnikov G.A., Gorskih V.A., Fassalova I.I., Tukhvatshin V.S., Talipov R.F. // ChemChemTech. 2018. V. 61. № 12. P. 81.
30. Купова О.Ю., Вакулин И.В., Талипова Г.Р., Талипов Р.Ф. // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 32. № 13. С. 123.
31. Talipov R.F., Mustafin A.M., Talipova G.R., Safarov M.G. // Zhurnal obshchey khimii. 1996. V. 66. № 8. P. 1382.

Kinetics of the Reaction of 2-Methylpropene with Formaldehyde in the Presence of Synthetic Zeolites

G. A. Ovchinnikov¹, V. S. Tukhvatshin¹*, R. S. Iibaev², and R. F. Talipov¹

¹ Bashkir State University, st. Z. Validi 32, Ufa, Bashkortostan, 450076 Russia

² Ishimbay Specialized Chemical Plant of Catalysts, st. Left Bank 6, Ishimbay, 6453203 Russia

*e-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru

It is known that zeolites exhibit catalytic activity in the Prins reaction. It was found that their use makes it possible to increase the selectivity of the Prins reaction with 2-methylpropene, and the dependence of the effective rate constants for the consumption of formaldehyde and the accumulation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane on the pore diameter of zeolites is extreme. This work is relevant, since knowledge of the kinetic regularities of the Prins's reaction in the presence of type A and X zeolites can contribute to the regulation of the selectivity of the formation of oxygen-containing compounds, in particular the industrially valuable 4,4-dimethyl-1,3-dioxane in the interaction of formaldehyde and 2-methylpropene.

Keywords: Prins reaction, synthetic zeolite, 4,4-dimethyl-1,3-dioxane, formaldehyde, kinetics, reaction order, semi-logarithmic anamorphoses of kinetic curves, principle of geometric similarity (shape selectivity), selectivity