

## РЕАКЦИЯ ПРИНСА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (ОБЗОР)

© 2020 г. С. П. Беденко<sup>1</sup>\*, К. И. Дементьев<sup>1</sup>, В. Ф. Третьяков<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 16.07.2019 г.

После доработки 29.01.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

В обзоре рассмотрены гетерогенные катализаторы реакции Принса. Показаны перспективы промышленной реализации процессов, основанных на данной реакции. Обсуждаются свойства (текстурные и кислотные) гетерогенного катализатора, оказывающие наибольшее влияние на состав продуктов. Отмечены наиболее перспективные типы катализаторов для получения ненасыщенных спиртов и диеновых углеводородов.

*Ключевые слова:* реакция Принса, гетерогенные катализаторы, изопрен, нопол, бутадиев

**DOI:** 10.31857/S0028242120040024

Диеновые углеводороды (УВ) являются одним из важнейших классов мономеров для производства пластмасс: так, к 2018 г. объем мирового производства 1,3-бутадиена составлял 1.5 млн тонн в год [1] с прогнозом среднегодового темпа роста около 4.5–5% [2]. Рост спроса на диены связан, главным образом, с увеличением спроса на этилиденборборнен и стирол-изопреновый каучук, а также с развитием новых областей применения полимеров на основе диеновых УВ, таких как 3D-печать [3].

Более 95% мирового производства диеновых УВ обеспечивается процессом пиролиза нефти, при том, что суммарный выход бутадиена и изопрена в этом процессе не превышает 5%. [4]. Небольшая часть диенов производится в процессах дегидрирования соответствующих алканов [5]. Очевидно, что растущий спрос на диены не может быть удовлетворен за счет этих процессов, что обуславливает необходимость разработки новых способов целенаправленного их производства (on-purpose).

К таким способам можно отнести реакции Лебедева и Остромысленского [6–8], основанные на превращении этилового спирта, и реакцию Принса. Последняя представляется наиболее перспективным методом, поскольку необходимое для реакции сырье (олефины и формальдегид) могут быть получены как из нефтяного, так и из возобновляемого сырья [9–14]. Кроме того, процессы Лебедева и Остромысленского позволяют получать исключительно 1,3-бутадиен, в то время реакция Принса позволяет получать диеновые УВ различного строения.

Реакция Принса – катализируемый кислотами процесс присоединения формальдегида к олефинам, продуктами которого в зависимости от реакционных условий являются 1,3-диоксаны, 1,3-диолы и ненасыщенные спирты [15]. Впервые данная реакция была детально описана в 1917 г. Г.Я. Принсом [16], который изучал конденсацию стирола, камфена, цендрена, анетола и изосафрола с формальдегидом в системе серная кислота/уксусная кислота. Известно, что реакция Принса используется в промышленных процессах получения изопрена [17] и нопола [18], а также применяется при получении различных продуктов тонкого органического синтеза (производных 1,3-диоксанов, диолов, замещенных пиранов и фуранов) [15].

Главным недостатком существующих промышленных процессов получения диенов по реакции Принса является использование гомогенных кислотных катализаторов, таких как протонные минеральные (серная, фосфорная), органические (уксусная кислота и уксусный ангидрид) кислоты и апротонные кислоты Льюиса ( $ZnCl_2$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$  и др.) [5, 19–25]. Как известно, применение таких катализаторов в промышленности характеризуются рядом существенных недостатков: высокая коррозионная активность, ограничение в повторном использовании, большое количество сточных вод, сложность контроля селективности процесса. Кроме того, существует потребность отделять и очищать реакционные продукты от катализатора, а для получения сопряженных диенов приходится вести процесс в две стадии, поскольку разложение замещенных диоксанов требует высоких температур (порядка 400°C). Все эти не-

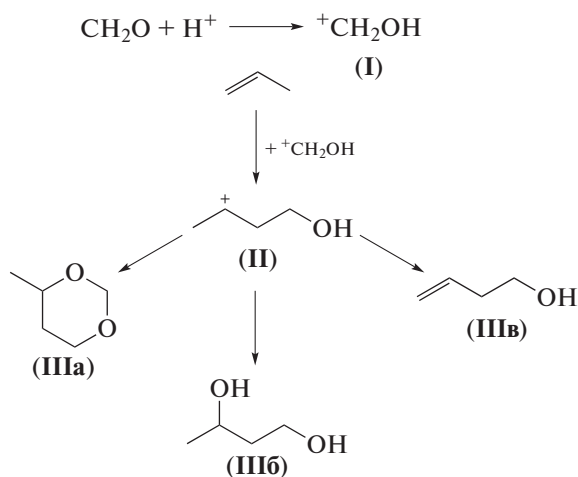


Рис. 1. Схема реакции Принса в присутствии протонных гомогенных катализаторов.

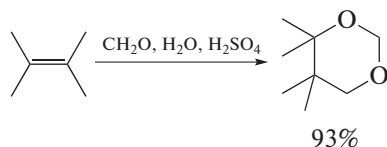


Рис. 2. Схема конденсации 2,3-диметилбутена-2 с формальдегидом.

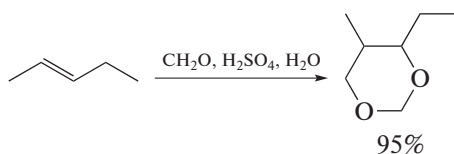


Рис. 3. Схема конденсации *транс*-2-пентена с формальдегидом.

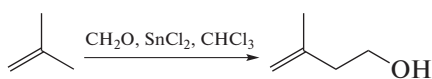


Рис. 4. Схема конденсации изобутена с формальдегидом.

достатки могут быть устранены при переходе на кислотные гетерогенно-каталитические системы, которые все больше и больше применяют во всех областях промышленной нефтехимии и органического синтеза [26, 27].

В данной работе предпринята попытка обобщения работ в области исследования реакции Принса в присутствии гетерогенных катализаторов, проанализировано влияние текстурных и кислотных свойств каталитических систем на состав продуктов и их строение, а также показаны

возможности применения данной реакции в процессах получения важных полупродуктов нефтехимии.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПРИНСА

На рис. 1 показан механизм реакции Принса на примере пропилена в присутствии гомогенных кислотных катализаторов. При проведении реакции с протонными кислотами на первой стадии образуется гидроксиметиленовый карбокатион **I**, который на второй стадии атакует свободную электронную пару атома углерода в молекуле олефина. В результате данной реакции образуется карбокатион **II**, превращение которого в зависимости от реакционных условий приводит к 1,3-диоксану **IIIa**, 1,3-диолу **IIIб** или к ненасыщенному спирту **IIIв** [23–25]; однако чаще всего в условиях гомогенного кислотного катализа основными продуктами реакции зачастую являются 1,3-диоксаны [28]. В случае Льюисовских кислотных катализаторов на первой стадии образуется поляризованный комплекс  $^+\text{CH}_2\text{O}-\text{A}^-$ , который реагирует аналогично карбокатиону **I** [25].

При катализе серной кислотой низшие олефины с двойной связью у третичного атома углерода вступают в реакцию при 25–40°C: например, 2,3-диметилбутен-2 практически количественно реагирует с формальдегидом в присутствии серной кислоты концентрации 41% при 32°C с образованием 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксана (рис. 2).

Превращение олефинов с двойной связью у первичного или вторичного атома углерода и высокомолекулярных третичных олефинов требует повышенной концентрации кислоты и/или более жестких условий; например, конденсация *транс*-2-пентена с формальдегидом с образованием 4-этил-5-метил-1,3-диоксана (рис. 3) уже требует использования кислоты с концентрацией свыше 80% [28].

Превращение олефинов в присутствии кислот Льюиса в безводных растворителях зачастую приводит к образованию ненасыщенных спиртов. В патенте [29] реакция конденсации изобутена с формальдегидом проводится в присутствии хлорида олова(II) в хлороформе при 20–25°C (рис. 4).

Основным продуктом реакции является 3-метилбут-3-ен-1-ол, который на второй стадии превращается в изопрен. Высокая селективность по ненасыщенному спирту в данном случае связана не только с избирательностью катализатора, но также с концентрацией реагентов в исходном сырье: в реакциях, направленных на получение диоксанов, формальдегид обычно берется в избытке, в то время как для получения ненасыщенного спирта необходим избыток олефина в реакционной смеси [15]. Таким образом, важную роль в данной реакции играет мольное соотношение

олефин/формальдегид в сырье и природа катализатора.

### ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИИ ПРИНСА

Применение гетерогенных катализаторов позволяет избавиться кислотно-катализируемые процессы от присущих им недостатков. Изучение реакции Принса на гетерогенных катализаторах началось более 50 лет назад: первые работы, в которых были исследованы закономерности реакции в присутствии ионообменной смолы КУ-2 и морденита, были опубликованы в 60-х гг. 20 в. [19, 30]. Авторы [19] отмечают, что превращения олефинов и формальдегида на катионите КУ-2 при температурах 250–400°C протекают с образованием сопряженных диенов через реакцию Принса. При этом стоит отметить, что при низких температурах (90°C) на том же катализаторе основными продуктами реакции, как и в случае с гомогенными катализаторами, являются замещенные 1,3-диоксаны [28]. В работе [30] авторы изучили превращение смеси формальдегид–изобутен на цеолите H-MOR при 300°C. Основным продуктом реакции также был изопрен, а авторы предположили, что конденсация формальдегида с олефином приводит к образованию ненасыщенного спирта, который вступает в последовательную реакцию дегидратации с образованием изопрена.

Дальнейшие работы в области были связаны с изучением реакции на различных гетерогенных катализаторах: цеолитах, металлоорганических каркасах, гетерополикислотах, оксидных, фосфатных и других катализаторах. Ввиду того, что конденсация олефинов с формальдегидом по Принсу является типичным примером реакции кислотного катализа, сила и природа кислотных центров оказывает большое влияние на активность катализатора, а селективность образования продуктов может контролироваться текстурой и строением пор. Таким образом, для установления закономерностей процесса необходимо подробно рассмотреть влияние этих двух факторов на каталитическую активность и избирательность в данной реакции.

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА

Влияние структурных свойств катализатора на выход продуктов в реакции Принса можно хорошо проследить на примере цеолитных катализаторов. Как было сказано ранее, конденсация формальдегида с изобутоном в присутствии цеолита H-MOR приводит к образованию изопрена при 300°C [30]. В патенте [31] предлагают проводить данную реакцию в воде в присутствии цеолитов MFI (HZSM-5), MEL (HZSM-11) и

MTT (HZSM-23) при температурах 65–105°C и автогенном давлении в автоклавных реакторах. В данных условиях основными продуктами реакции являются 3-метилбутенолы и 3-метилбутандиолы, причем в присутствии MFI селективность образования 3-метилбутенолов превышает 50%. При проведении реакции в присутствии цеолита H-Y в проточном реакторе с высокой селективностью образуется 4,4-диметил-1,3-диоксан [32]. Группой Димитриу был проведен цикл работ, в которых изучалась конденсация изобутена с формальдегидом на цеолитах типов MFI (HZSM-5, H-Boralite и GaZSM-5), H-MOR, H-BEA, FAU (USY), и AFI(SAPO-5, AlPO-5) в реакторах с неподвижным слоем катализатора при температурах 200–350°C в импульсном режиме [33–36]. Авторами было установлено, что селективность образования кислородсодержащих продуктов реакции Принса сильно зависит от топологии цеолита; таким образом в ходе данной реакции на цеолитных катализаторах проявляется эффект конфигурационной селективности (shape selectivity), также наблюдаемый в результатах более ранних работ [30–32].

На рис. 5 показаны реакционные пути образования изопрена в результате реакции Принса: в присутствии широкопористых цеолитов (MOR, BEA, FAU) первичным продуктом реакции является 4,4-диметил-1,3-диоксан (*Путь А*), в то время как в присутствии среднепористого цеолита MFI (HZSM-5 и его модификаций) – 3-метилбут-3-енол-1 (*Путь Б*). Стоит отметить, что во всех случаях происходило превращение первичного продукта реакции Принса в изопрен, причем наибольшая селективность достигалась в присутствии цеолитов структуры MFI, благодаря сочетанию текстурных и кислотных характеристик данных цеолитов. Авторы [36] изучали конденсацию изобутена с формальдегидом в проточной системе в присутствии H-форм цеолитов структуры MFI, FAU и BEA. Их результаты подтвердили, что катализаторы MFI обладают оптимальной для получения изопрена геометрией поры.

В работах [38, 39] авторы изучали конденсацию пропилена и изобутена с формальдегидом на цеолитах с различной структурой в автоклавных реакторах при низких температурах (до 150°C). Конденсация пропилена с формальдегидом изучалась на цеолитах структуры MFI, BEA, FER и CHA в H- и Zn-формах [38]. Цеолиты структуры FER и CHA, обладающие меньшим, чем MFI и BEA размером пор, не проявляли каталитической активности, что, по мнению авторов, связано с дезактивацией катализатора в виду быстрого коксования. Активность цеолитов MFI и BEA была примерно на одном уровне (степень превращения формальдегида до 56%), однако образцы характеризовались абсолютно разной избирательностью. В присутствии всех изученных авторами

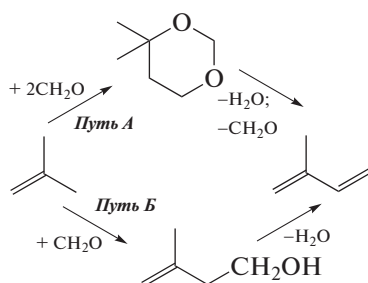


Рис. 5. Пути превращения изобутена в изопрен на цеолитах.

модификаций MFI основным продуктом реакции был 3-бутенол-1 (селективность до 75%), в то время как в присутствии ВЕА реакция протекала с образованием 5,6-дигидро-2Н-пирана (82.4%) – продукта конденсации бутадиена с формальдегидом по реакции гетеро-Дильса–Альдера (рис. 6). Как видно из схемы, при проведении реакции на широкопористом цеолите ВЕА протекает ряд побочных превращений 3-бутенала-1, в то время как в порах среднепористого MFI ряд данных реакций затруднен в виду стерических ограничений.

В работе [39] была рассмотрена реакция конденсации изобутена с формальдегидом на H-формах цеолитов MFI и ВЕА. Авторы установили, что цеолит ВЕА не проявляет высокой активности в данной реакции (конверсия 18%), однако позволяет с относительно высокой селективностью получать изопрен (44.1%). Главным продуктом является 3-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран (55.9%), образование которого в данных реакционных условиях, как и в работе [38], обусловлено протеканием гетеро-реакции Дильса–Альдера. В тех же условиях MFI обладает довольно высокой активностью (конверсия до 50%) и селективностью по 3-метилбут-3-ену-1 (селективность до 86%). При варьировании реакционных условий авторы смогли в присутствии MFI получить изопрен с довольно высокой селективностью (около 55%).

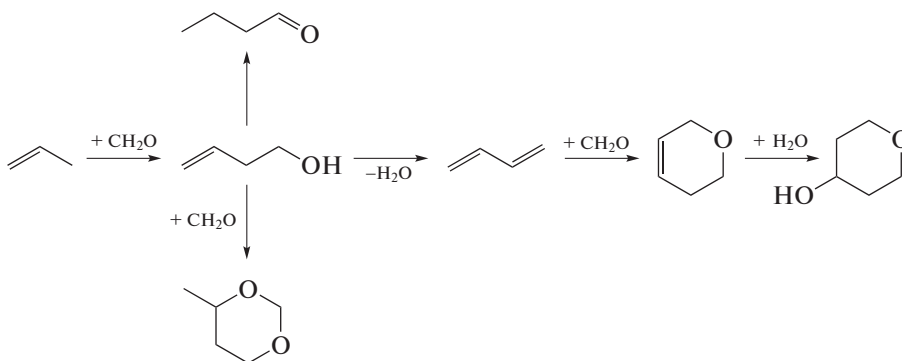


Рис. 6. Схема реакций, протекающих при конденсации пропилена с формальдегидом на цеолитах [37].

Авторы [40] оценили влияние размера поры цеолита на величину энергии стабилизации соадсорбированного  $\pi$ -комплекса олефина с димером формальдегида на цеолитных катализаторах. Показано, что существует зависимость с двумя минимумами величины энергии стабилизации от размера пор, при которых протекание реакции конденсации димера формальдегида с олефинами становится наиболее интенсивным. При первом минимуме продуктом реакции является ненасыщенный спирт, при втором – 1,3-диоксан. Таким образом, за счет геометрии пор цеолита можно контролировать протекание реакции Принса в сторону желательных продуктов – ненасыщенных спиртов или 1,3-диоксанов.

Синтез сопряженных диенов возможен в присутствии ионнообменных смол. Так в патенте [41] предлагают получать бутадиен на ионнообменных смолах КУ-23, Amberlyst 36 WET и Lewatit 2620 в проточных реакторах в температурном интервале 120–140°C. Наиболее производительным катализатором был Lewatit 2620, в присутствии которого достигается выход 1,3-бутадиена составляет 15.5%.

В качестве катализаторов реакции конденсации изобутена и формальдегида с образованием 3-метилбут-3-ену-1 могут быть использованы системы на основе мезопористых материалов [42, 43]. Так, авторами [42] показано, что система  $\text{SnCl}_4\text{--SiO}_2$  обладает высокой активностью (конверсия 55%) и избирательностью по 3-метилбут-3-ену-1 (92%) при проведении реакции в автоклаве при 100°C. В работе [43] вместо аморфного силикагеля был использован мезопористый силикагель MCM-48. При проведении реакции в среде уксусной кислоты при 140°C в присутствии системы  $\text{SnCl}_4\text{--MCM-48}$  с высокой селективностью (80.3%) получен 3-метилбут-3-енил-1-ацетат и 3-метилбут-3-ену-1 (10.3%) при степени превращения сырья 67.8%.

Ряд работ посвящен конденсации более крупных олефинов, таких как стирол и  $\beta$ -пинен. Авто-

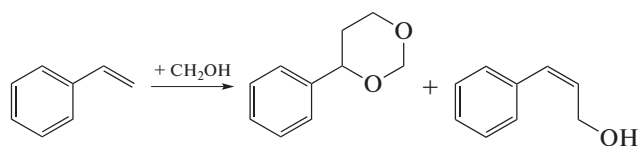


Рис. 7. Схема конденсации стирола с формальдегидом.

рами [44] изучалась конденсация стирола с формальдегидом в присутствии  $Al_2O_3$  и H-форм цеолитов MFI, FAU, FER, BEA и MOR при кипячении в 1,4-диоксане. Авторы отмечают образование только двух продуктов реакции Принса – 4-фенил-1,3-диоксана и 3-фенилпроп-2-ен-1-ола (коричного спирта) (рис. 7). Согласно полученным данным, цеолит BEA с модулем 75 обладает наибольшей селективностью по обоим продуктам (41.4 и 6.2% соответственно) среди всех изученных образцов при конверсии субстрата 95%. По мнению авторов, высокая активность и избирательность данного цеолита связана с высокой концентрацией слабых кислотных центров и геометрией канала данного цеолита. В то же время, цеолит MFI обладает наименьшей активностью и избирательностью в данной реакции.

В работе [45] изучалась конденсация  $\beta$ -пинена и формальдегида (рис. 8) с образованием нопола в присутствии H-форм цеолитов (FAU, BEA, MOR и MFI) и мезопористых материалов (Al-MCM-41 и Zn-Al-MCM-41). Авторы установили, что использование мезопористого материала Zn-Al-MCM-41 приводит к 100% селективности по целевому продукту при конверсии сырья равной 83.8%. Среди цеолитов наибольший выход нопола обеспечивал FAU (селективность по нополу – 75.4%, конверсия – 58.3%). Высокая активность данных образцов связана с открытой структурой пор, которая снимает диффузионные ограничения, и оптимальной кислотностью, способствующей образованию целевого продукта.

Изучению данной реакции в присутствии иерархических цеолитов MMW (MCM-22 и MCM-36 и ITQ-2) посвящена работа [46]. Авторы отмечают, что БКЦ данных цеолитов способствуют изомеризации  $\beta$ -пинена, в то время как ЛКЦ управляют протеканием целевой реакции. Для устранения побочных реакций авторы предлагают использовать цеолиты в Na-форме, в которых БКЦ полностью нейтрализуются катионом  $Na^+$ . Наибольшей селективностью по целевому продукту (около 100%) обладает цеолит Na-MCM-22 после 1 ч от начала реакции, однако степень превращения субстрата при этом составляет лишь 16%. Увеличение времени реакции до 20 ч приводит к относительно небольшому росту конверсии (24%) и падению селективности до 95%. При тех же

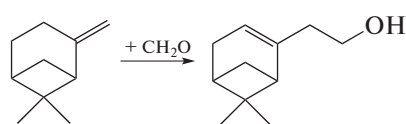


Рис. 8. Схема конденсации  $\beta$ -пинена с формальдегидом.

условиях использование Na-ITQ-2 позволяет получать нопол с селективностью 87% при конверсии 60% после 1 ч. Авторы [47] изучали данную реакцию в присутствии цинк-ионообменных цеолитов FAU, BEA, MFI и MOR. Установлено, что наибольшие значения выхода нопола (85.5%) достигаются в присутствии BEA. По мнению авторов, высокая активность и избирательность данного цеолита связана как с топологией цеолита, так и с наличием ЛКЦ умеренной силы, которым является катион  $Zn^{2+}$ .

Из результатов [45–47] очевидно, что для конденсации такого объемного субстрата, как  $\beta$ -пинен, с формальдегидом необходимы твердые кислотные материалы с большим размером (мезопористый MCM-41 или цеолит FAU) или иерархической структурой пор (MMW). К таким материалам также можно отнести металлорганические каркасы, в присутствии которых реакция Принса между  $\beta$ -пиненом и формальдегидом изучалась в работе [48]. В данной работе реакция проводилась на коммерчески доступных металлорганических каркасах CuBTC, FeBTC, MIL-53(Al), ZIF-8, синтезированных авторами MIL-100(Fe) и MIL-100(Cr), а также цеолитах BEA, FAU и MFI (TS-1). Было установлено, что катализатор MIL-100(Fe) позволяет получать нопол с выходом 82%, что является наибольшим выходом целевого продукта, достигнутым в данной работе. В работе [49] авторы модифицировали MIL-100 с помощью внесения дополнительного узлового металла (Ni) и получили ряд биметаллических сит MIL-100(Fe-Ni), которые обладали 100%-ной селективностью по целевому продукту при конверсии 70–100%.

Очевидно, что применение того или иного типа гетерогенного катализатора зависит от размера субстрата, реакционных условий и желаемого продукта. В тех случаях, когда речь идет о конденсации низших олефинов, направленной на синтез ненасыщенных спиртов, наибольшей избирательностью характеризуются цеолиты MFI (H-ZSM-5, Voralite) со средним размером пор [31, 38, 39] и модифицированные мезопористые материалы [42, 43]. При получении сопряженных диенов высокой производительностью характеризуются среднепористые цеолиты [33–37]. Превращение крупных субстратов (арилалкенов и циклоалкенов) нуждается в катализаторах с крупными порами, как например цеолиты FAU (H-Y, USY) и BEA (H-Beta)

**Таблица 1.** Расчетные значения энергии активации реакции Принса между пропиленом и формальдегидом на гетерогенных катализаторах

Катализатор	Год	$E_a$ , ккал/моль	Ссылка
Без катализатора	2005	34.4	[51]
Na-FAU		25.1	
MOF-11	2008	24.1	[52]
Cu(I)-FAU	2011	19.0	[53]
Ag(I)-FAU		18.5	
Au(I)-FAU		15.3	
Mg-Y	2012	15.4	[54]

[45–47], металлоорганические каркасы [48, 49] или модифицированные мезопористые материалы [45]. Влияние геометрии цеолита на состав продуктов и активность связано с эффектом конфигурационной селективности, возникающей при катализе в поре цеолита, что подтверждается как практическими, так и теоретическими исследованиями данной реакции.

### ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Согласно работам группы Димитриу [33–36] в реакции конденсации изобутена с формальдегидом природа кислотных центров катализатора сильно влияет на активность катализатора и состав продуктов. По мнению авторов, реакция Принса и превращение ее продуктов в изопрен контролируется слабыми БКЦ, в то время как на ЛКЦ и сильных БКЦ протекают побочные реакции: ароматизация изобутена и разложения формальдегида. В работе [34] было показано влияние модуля MFI и модификации цеолита фосфорной кислотой на выход изопрена. Было установлено, что зависимость выхода изопрена от модуля является кривой с максимумом при соотношении Si/Al, равном 300. По мнению авторов, цеолит MFI с данным значением модуля обладает оптимальной концентрацией необходимых для реакции БКЦ. Модификация цеолита фосфорной кислотой также приводит к увеличению выхода изопрена. Это явление авторы объясняют замещением мостиковых ОН-групп (сильных БКЦ) на терминальные, обладающие гораздо меньшей кислотностью и dealюминированием образца в ходе обработки. Данный эффект также проявился в работе [50], в которой была исследована конденсация изобутена с формальдегидом в присутствии цеолита H-MFI с модулем 300, модифицированным  $H_3PO_4$ . Было установлено, что оптимальная концентрация кислоты (5 мас. %) способствует увеличению конверсии сырья и селективности образования изопрена благодаря оптимальному значению кислотности образца. Авторы полагают, что сильные

кислотные центры ответственны за образование кокса на поверхности катализатора, центры средней силы – за протекание побочных реакций, а образование изопрена протекает на слабых центрах. Кроме того, в работе отмечено, что ЛКЦ, также, как и БКЦ обладают каталитической активностью.

Авторы [37] исследовали поведение цеолитов H-VEA в реакции конденсации и-бутена с формальдегидом с разным составом анионного каркаса (Al, Nb, Zr, Sn). Активность изоморфнозамещенных цеолитов VEA коррелировала с концентрацией БКЦ и увеличивалась в ряду  $Zr < Sn < Nb < Al$ . Эти данные свидетельствуют о том, что ЛКЦ цеолитов не обладают каталитической активностью в целевой реакции. Данные результаты согласуются с работой [38], в которой цеолиты Zr-VEA и Sn-VEA не обладают какой-либо каталитической активностью в реакции пропилена с формальдегидом в более мягких условиях.

Изучению закономерностей реакции конденсации пропилена с формальдегидом на цеолитах и металлоорганических каркасах посвящен цикл теоретических работ [51–54], в которых оценена возможность конденсации между пропиленом и формальдегидом с образованием 3-бутенола-1. Согласно расчетам, реакция на цеолитах протекает через образование со-адсорбированного  $\pi$ -комплекса формальдегид–олефин. В качестве катализаторов реакции авторы предлагают цеолиты структуры FAU с катионами  $Na^+$  [51],  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  и  $Au^+$  [52],  $Mg^{2+}$  [53] и металлоорганическим каркасом MOF-11 [54]. Согласно этим работам цеолиты Au-FAU и Mg-Y являются крайне перспективными катализаторами данной реакции, поскольку в их присутствии происходит снижение величины энергии активации более чем в 2 раза по сравнению с реакцией без катализатора (табл. 1).

Большим потенциалом в данном процессе обладают катализаторы на основе оксида кремния, модифицированного гетерополикислотами [55–57]. В работе [55] изучались закономерности синтеза изопрена посредством реакции Принса между изобутеном и формальдегидом в газовой фазе на гетерополикислотах  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ,  $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$  и  $H_3PW_{12}O_{40}$ . Было установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор состава 20%  $H_3PW_{12}O_{40}$  на силикагеле, в присутствии которого выход изопрена по реакции составляет 47.6% при температуре 290°C. Авторами [56] отмечена высокая селективность образования изопрена (до 90%) в присутствии гетерополикислоты  $H_4SiW_{12}O_{40}$  при небольших степенях превращения субстрата (порядка 10%). В патенте [57] предложена система 53%  $H_4SiW_{12}O_{40}$  на силикагеле для получения бутадиена при температуре 275°C. Максимальный выход бутадиена

в данных условиях достигает 31.7%. В процессе получения изопрена по реакции Принса можно использовать каталитическую систему на основе металлоорганического сита MFL-101, модифицированного  $H_4SiW_{12}O_{40}$  [58]. В качестве исходного сырья в данной работе была взята смесь метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ) и водный раствор формальдегида. В данной работе изобутен генерировался *in situ* в результате отщепления метанола от МТБЭ. Проведение реакции на катализаторе состава 60%  $H_4SiW_{12}O_{40}$ –40% MFL-101 позволяет в одну стадию получать изопрен с выходом до 72%. В работе [59] изучали конденсацию изобутенана катализаторах  $Cs_x-H_{4-x}SiW_{12}O_{40}$  в автоклавном реакторе при 150°C. Наибольший выход изопрена (74.4%) был получен на  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , увеличение доли цезия приводило как к падению активности катализатора, так и к снижению избирательности, что подтверждает роль БКЦ в данной реакции. Таким образом за счет введения катиона щелочного металла можно управлять активностью ГПК в данной реакции.

Высоким выходом изопрена (до 60%) в данной реакции характеризуется катализатор  $Cu/SiO_2$  [60]. Для данного катализатора крайне важна дисперсность частиц  $Cu^+$  на поверхности, поскольку в данной реакции именно эти центры являются каталитически активными кислотными центрами умеренной силы. Авторами [61] в качестве гетерогенных катализаторов синтеза изопрена по реакции Принса предложены фосфаты бора, алюминия, ниобия, титана и циркония. Наиболее активными по субстрату были фосфаты ниобия и циркония, наибольший выход по целевому продукту был получен на NbP и составил 57%. Данный катализатор позволяет получать изопрен в течение 30 ч без потери активности, что, по мнению авторов, связано с возможностью саморегенерации кислотных центров данного катализатора в ходе реакции. Также авторы отмечают, что образование изопрена протекает на БКЦ, а на ЛКЦ, помимо побочных превращений изобутена, также происходит разложение формальдегида до CO и  $H_2$ .

В качестве эффективного катализатора конденсации  $\beta$ -пинена с формальдегидом рассматривают фосфат циркония [62], при этом выход нопола по реакции после 4 ч при 80°C составляет 77% при конверсии 98%. Довольно перспективным катализатором синтеза нопола является твердый биметаллический Fe–Zn-цианидный катализатор [63]. В присутствии данного катализатора при 80°C достигается конверсия 31% и селективность по нополу 85%. Высокий выход нопола (88.4%) достигается в присутствии индийского монтмориллонита, пропитанного  $ZnCl_2$  [64]. Большой избирательностью по нополу характеризуются сульфатированные оксид циркония [65] и

феррит цинка [66]. Первый катализатор позволяет получать нопол почти с количественным выходом (98%), в то время как феррит цинка обладает селективностью по целевому продукту близкой к 90%. Как видно из работ, посвященных синтезу нопола, катализаторы обладают слабой ЛКЦ, в отличие от цеолитных катализаторов синтеза сопряженных диенов.

Таким образом можно отметить, что сила и концентрация кислотных центров, как и текстурные характеристики катализатора, обладают ярко выраженным влиянием на распределение продуктов в реакции Принса. Очевидно, что тип кислотного центра для конкретного субстрата напрямую зависит от особенностей его строения. Согласно работам [33–38, 50, 55–57], для превращения низших олефинов в ненасыщенные спирты и сопряженные диены необходимы слабые БКЦ, в то время как превращение  $\beta$ -пинена в нопол селективно протекает на ЛКЦ [62–66]. Повидимому, это связано с различиями в механизме данной реакции, возникающими при переходе от алифатических олефинов, активация которых происходит преимущественно за счет слабых БКЦ, к циклоолефинам и арилолефинам, в случае которых образование активной частицы происходит на слабых ЛКЦ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакция Принса является перспективной основой для процессов синтеза сопряженных диенов. Применение гетерогенных катализаторов позволяет не только упростить реакционную схему до одного реакционного аппарата, но и понизить температуру процесса с 400 до 150°C при проведении реакции в присутствии цеолитов. Вариативность данной реакции позволяет использовать различные классы гетерогенных катализаторов (цеолиты, металлоорганические каркасы, мезопористые материалы и др.) и получать не только диены, но и ненасыщенные спирты, замещенные диоксаны и другие гетероатомные соединения.

Наибольшим влиянием на состав продуктов реакции Принса в условиях гетерогенного катализа обладают геометрия поры и кислотные свойства катализатора. За счет структуры пор катализатора можно направить данную реакцию в сторону образования ненасыщенных спиртов, замещенных диоксанов, диенов или замещенных дигидропиранов в одних и тех же реакционных условиях. Природа кислотных центров главным образом влияет на активацию субстрата: реакции конденсации алкилолефинов с формальдегидом протекают преимущественно на слабых БКЦ, в то время как активация цикло- и арилолефинов происходит на слабых ЛКЦ. Наличие сильных кислотных центров во всех случаях приводит к протека-

нию нежелательных реакции разложения формальдегида, олигомеризации и циклизации олефинов, что приводит к дезактивации катализатора.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавтор Максимов А.Л. заявляет, что является главным редактором журнала "Нефтехимия", у остальных авторов конфликт интересов отсутствует.

### 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>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/butadiene.asp>.
- <https://www.statista.com/statistics/799009/us-isoprene-market-volume>.
- Lin L., Fang Y., Liao Y., Chen G., Gao C., Zhu P. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 6. P. 1801013.
- White W.C. // Chemico-Biological Interaction. 2007. V. 166. P. 10
- Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. 696 с.
- Qi Y., Liu Z., Cui L., Dai Q., He J., Dong W. // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 97.
- Ezinkwo G.O., Tretyakov V.F., Aliyu A., Ilolov A.M. // ChemBioEngRev. 2014. V. 1. № 5. P. 194.
- Makshina E.V., Dusselier M., Janssens W., Degreve J., Jacobs P.A., Sels B.F. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7917.
- Rezaei P.S., Shafaghat H., Daud W.M.A.W. // Appl. Catal. A-Gen. 2014. V. 469. P. 490.
- Zacharopoulou V., Lemonidou A.A. // Catalysts. 2018. V. 8. № 1. P. 2.
- Khadzhev S.N., Magomedova M.V., Peresyphkina E.G. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 4. P. 245.
- Liu Y., Kirchberger F.M., Muller S., Eder M., Tonigold M., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 1462.
- Pelaez R., Marin P., Ordonez S. // Appl. Catal. A-Gen. 2016. V. 527. P. 137.
- Boucher M.B., Marcinkowski M.D., Liriano M.L., Murphy C.J., Lewis E.A., Jewell A.D., Matterna M.F.G., Kyriakou G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 6181.
- Pastor I.M., Yus M. // Curr. Org. Chem. 2007. V. 11. № 10. P. 925.
- Prins H.J. // KNAW, Proceedings. 1919. V. 22. № 1. P. 51.
- Weissemel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: Wiley. 2003, 491 p.
- Seidel A. Kirk-Othmer Chemical Technology of Cosmetics. Hoboken: Wiley, 2013, 835 p.
- Isagulyants V.I., Khaimova T.G., Melikyan V.R., Pokrovskaya S.V. // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. № 1. P. 17.
- Smisson E.E., Schnettler R.A., Portoghese P.S. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 3. P. 797.
- Blomquist A.T., Verdol J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 1. P. 78.
- Watanabe S., Suga K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 36. № 11. P. 1495.
- Dermer O.C., Hawkins J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 18. P. 4595.
- Arundale E., Mikeska L.A. // Chem. Rev. 1952. V. 51. № 3. P. 505.
- Вольнский Н.П. Циклоолефины в реакции Принса. М.: Наука, 1975. 123 с.
- Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim: Wiley, 2007. 448 p.
- Clark J.H. // Acc. Chem. Res. 2002. V. 35. № 9. P. 791.
- Adams D.R., Bhatnagar S.P. // Synthesis. 1977. V. 10. P. 661.
- Foster G., Johnson P. // Patent GB № 1205397A. Production of isoprene. 1968.
- Venuto P.B., Landis P.S. // Adv. Catal. 1968. V. 18. P. 259.
- Chang C.D., Lang W.H., Morgan N.J. // Patent EP № 0013600. Production of alkenols and alkanediols by condensation of aldehyde and ethylenically unsaturated compounds. 1980.
- Hölderich W., Hesse M., Nümann F. // Angew. Chem. Int. 1988. V. 27. P. 226.
- Dumitriu E., Gongescu D., Hulea V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 78. P. 669.
- Dumitriu E., Hulea V., Chelaru C., Hulea T. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1997.
- Dumitriu E., On D.T., Kaliaguine S. // J. Catal. 1997. V. 170. № 1. P. 150.
- Dumitriu E., Hulea V., Fehete I., Catrinescu C., Auroux A., Lacaze J.-F., Guimon C. // Appl. Catal. A-Gen. 1999. V. 181. № 1. P. 15.
- Ponomareva O.A., Chistov D.L., Kots P.A., Ivanova I.I. // Petrol. Chemistry 2019. V. 59. № 7. P. 711.
- Vasiliadou E.S., Gould N.S., Lobo R.F. // Chem-CatChem. 2017. V. 9. P. 4417.
- Vasiliadou E.S., Li S., Caratzoulas S., Lobo R.F. // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 5794.
- Vakulin I.V., Pas'ko P.A., Talipov R.F., Talipova G.R., Kupova O. Yu. // Kinetics and Catalysis 2019. V. 60. № 3. P. 320.
- Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А., Богачева Т.М., Милославский Д.Г., Юнусова Л.М., Голованова К.В., Забористов В.Н. // Патент РФ № 2561734. Способ получения бутадиена. 2014.



42. Ji M., Li X., Wang J., Zhu J., Zhou L. // Catal. Today. 2011. V. 173. P. 28.
43. Fei Z., Ai S., Zhou Z., Chen X., Tang J., Cui M., Qiao X. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. P. 4146.
44. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Romero F.J., Urbano F.J. // Catal. Lett. 2001. V. 73. № 2–4. P. 203.
45. Selvaraj M., Kawi S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 246. № 1–2. P. 218.
46. Wang J., Jaenicke S., Chuah G.K., Hua W., Yue Y., Gao Z. // Catal. Commun. 2011. V. 12. № 12. P. 1131.
47. Marakatti V.S., Halgeri A.B., Shanbhag G.V. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 11. P. 4065.
48. Opanasenko M., Dhakshinamookthy A., Hwang Y.K., Chang J.-S., Garcia H., Cejka J. // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 5. P. 865.
49. Gimenez-Marques M., Santiago-Portillo A., Navalon S., Alvaro M., Briois V., Nouar F., Garcia H., Serre C. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 20285.
50. Xue Y., Yuwei Z., Bing L., Huiyong M., Yan W., Qiang B., Zhenlu W. // Chem. Res. Chin. Univ. 2018. V. 34. № 3. P. 485.
51. Sangthong W., Probst M., Limtrakul J. // J. Mol. Struct. 2005. V. 748. P. 119.
52. Wannakao S., Khongpracha P., Limtrakul J. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 12486.
53. Fu H., Xie S., Fu A., Ye T. // Comput. and Theor. Chem. 2012. V. 982. P. 51.
54. Choomwattana S., Maihom T., Khongpracha P., Probst M., Limtrakul J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 10855.
55. Sushkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 16. P. 6354.
56. Yu X., Zhu W., Zhai S., Bao Q., Cheng D., Xia Y., Wang Z., Zhang W. // React. Kinet. Mech. Cat. 2016. V. 117. № 2. P. 761.
57. Коц П.А., Артюшевский Н.А., Иванова И.И. // Патент РФ № 2688158. Способ получения 1,3-бутадиена. 2019.
58. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. // Catal. Lett. 2019. V. 149. № 9. P. 2468.
59. Songsiri N., Rempel G.L., Prasassarakich P. // Mol. Catal. 2017. V. 439. P. 41.
60. Zhang R., Zhu H., Xu S., Luo X., Zou G., Liu L. // React. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 128. № 1. P. 413.
61. Suchkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I. // Appl. Catal. A-Gen. 2012. V. 441–442. P. 21.
62. Wang X., Wang T., Hua W., Yue Y., Gao Z. // Catal. Commun. 2014. V. 43. P. 97.
63. Patil M.V., Yadav M.K., Jasra R.V. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 273. № 1–2. P. 39.
64. Yadav M.K., Jasra R.V. // Catal. Commun. 2006. V. 7. № 11. P. 889.
65. Jadhav S.V., Jinka K.M., Bajaj H.C. // Appl. Catal. A-Gen. 2010. V. 390. № 1–2. P. 158.
66. Jadhav S.V., Jinka K.M., Bajaj H.C. // Catal. Today. 2012. V. 198. № 1. P. 98.