

К. Е. Буркин, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Ликумович

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОПРЕНА ИЗ ТРИМЕТИЛКАРБИНОЛА И 1,3,5-ТРИОКСАНА НА КАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Ключевые слова:* изопрен, триоксан, триметилкарбинол, изобутилен, формальдегид, катионообменная смола, микроволновое излучение.

*Изучен одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола в присутствии сильноокислотной макропористой катионообменной смолы в качестве катализатора с использованием микроволнового излучения. Подобраны оптимальные условия проведения процесса синтеза изопрена.*

*Keywords:* isoprene, trioxane, tret-butyl alcohol, isobutylene, formaldehyde, cation-exchange resin, microwave radiations.

*The one-step synthesis of isoprene from trioxane and tret-butyl alcohol in the presence of strongly-acid macroporous cation-exchange resin as a catalyst with microwave radiation is studied. The optimum conditions of isoprene synthesis process are selected.*

### Введение

Со времени появления в нашей стране первых промышленных производств синтетического каучука изопрен остается одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности – мономером для синтеза изопреновых каучуков различных типов и марок.

В настоящее время в Российской Федерации одним из основных промышленных методов получения изопрена является его синтез из формальдегида и изобутилена, реализованный в двух различных вариантах [1]:

- классический двухстадийный синтез изопрена, включающий получение на первой стадии 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) из 37-40%-ного водного раствора формальдегида (ФА) и изобутилена (ИБ) в присутствии ортофосфорной кислоты и его последующее разложение на второй стадии на кальций-фосфатных катализаторах в присутствии избытка водяного пара до изопрена (ООО «Тольяттикаучук»),

- «одностадийный» синтез изопрена, включающий предварительное получение ДМД из 37-40%-ного водного раствора ФА и ИБ в присутствии ортофосфорной кислоты и последующий его изобутенолиз триметилкарбинолом (ТМК) до изопрена в присутствии того же катализатора (ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

Применение в вышеописанных методах водного раствора ФА (формалина), обусловленное трудностью хранения и транспортировки высококонцентрированного ФА, приводит к наличию в системе большого количества воды, которая способствует протеканию побочных реакций, и необходимости рекуперировать разбавленные растворы ФА, что повышает энергоемкость процесса и является причиной образования большого количества сточных вод.

В связи с этим, на протяжении нескольких последних лет на кафедре технологии синтетического каучука Казанского национального исследовательского технологического университета проводились научные работы по совершенствованию про-

цессов одностадийного получения изопрена из ФА и ИБ (ТМК). В качестве одного из наиболее перспективных методов был отмечен метод одностадийного синтеза изопрена из 1,3,5-триоксана (ТО) и ТМК [2-12]. Однако, несмотря на то, что разработанный процесс характеризуется практически максимальным выходом изопрена из всех известных вариантов его получения из ИБ и ФА, имеется потенциальная возможность дальнейшего совершенствования данного процесса. Одним из таких методов совершенствования технологии является обработка микроволновым излучением (МВИ) одного или нескольких компонентов реакционной смеси.

В Казанском национальном исследовательском технологическом университете под руководством проф. Ликумовича А.Г. в течение ряда лет осуществлялись исследования по органическому синтезу с применением электромагнитного излучения [13-15]. В качестве объектов обработки использовалась вода либо водяной пар, подаваемые для разбавления углеводородов. Это было обусловлено тем, что вода имеет наибольшие показатели поглощения электромагнитного излучения используемой частоты. Данные исследования подтвердили перспективу использования электромагнитных волн для повышения показателей ряда процессов органического синтеза.

Микроволновое, оно же сверхвысокочастотное, излучение представляет собой электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц или длиной волны от нескольких миллиметров до нескольких метров. МВИ используется в радиолокации, телекоммуникации, а также в исследовательских и в бытовых целях. Международным соглашением для лабораторных и бытовых микроволновых печей выделены частоты 2,45 ГГц ( $\lambda = 12,2$  см) и 915 МГц ( $\lambda = 32,7$  см) [16].

Использование МВИ позволяет в некоторых случаях в несколько раз ускорить реакции и увеличить выход продуктов. МВИ дает возможность проведения реакций органического синтеза при атмосферном, повышенном давлении, с использованием автоклавов изготовленных из материалов прозрач-

ных к микроволновому полю. При этом учитывается способность МВИ быстро нагревать сильнополярные растворители [17].

В настоящей работе рассматривается одностадийный метод получения изопрена из предварительно обработанного МВИ-излучением 88%-ного водного раствора ТМК и ТО с использованием в качестве катализатора сильнокислотной макропористой катионообменной смолы.

### Экспериментальная часть

**Реагенты.** В данном одностадийном методе получения изопрена применялись следующие исходные вещества: триоксан (производство Китая), 88%-ный водный раствор триметилкарбинола (ТУ 6-09-4297-76, Россия), сильнокислотная макропористая катионообменная смола Lewatit K 2620 (производство Китая).

**Аппаратура.** Обработка водного раствора ТМК МВИ-излучением осуществлялась в обычной микроволновой печи. Синтез изопрена проводился на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке 1.

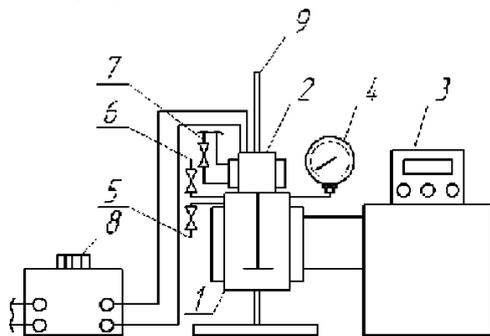


Рис. 1 – Установка для получения изопрена: 1 – реактор-автоклав; 2 – привод мешалки; 3 – термостат; 4 – манометр; 5 – вентиль подачи диоксида углерода; 6 – вентиль стравливания давления; 7 – вентиль охлаждения двигателя перемешивающего устройства; 8 – лабораторный трансформатор; 9 – штатив

**Методика подготовки раствора триметилкарбинола к синтезу изопрена при помощи бытовой микроволновой печи.** В плоскодонную колбу объемом 100 см<sup>3</sup> загружался ТМК, далее колба плотно закрывалась и помещалась в камеру микроволновой печи, где ТМК подвергался обработке МВИ в течение определенного времени.

**Методика синтеза изопрена.** В реактор загружались рассчитанные количества ТО, обработанного МВИ ТМК, а также катализатор. Далее автоклав герметично закрывался, подавался теплоноситель с заранее установленной температурой, и включалось перемешивающее устройство. За начало реакции принимался момент достижения реакционной смесью заданной температуры – 120 °С. В ходе реакции через определенные интервалы времени отбирались пробы объемом до 0,5 мл для анализа. По окончании синтеза отключалось перемешивающее устройство, и в рубашку автоклава на 20-30

минут подавалась холодная вода для охлаждения реакционной массы до 10-15 °С. Далее реакционная масса выгружалась в герметичный сосуд, который охлаждался в воде со льдом [3].

**Методики анализа.** Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе “КристалЛюкс – 4000М” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Расчет хроматограмм и идентификация продуктов реакции осуществлялись автоматически компьютерной программой «NetChrom v2.1» методом внутренней нормализации. Определение содержания свободного ФА и непрореагировавшего ТО осуществлялись методом оксимирования [18].

### Результаты и обсуждения

В ходе исследования одностадийного синтеза изопрена из ТО и ТМК в присутствии катионита в качестве катализатора процесса были подобраны оптимальные условия, включающие температуру, время, давление и мольные соотношения исходных реагентов для различных видов катионообменных смол [1-4].

В качестве объекта обработки МВИ был выбран раствор ТМК, в котором содержится 88% масс. ТМК и 12% масс воды. Оба компонента, благодаря наличию -ОН групп и водородных связей, обладают способностью хорошо поглощать сверхвысокочастотные электромагнитные волны.

Синтез изопрена из ТО и обработанного МВИ ТМК в присутствии катионообменной смолы осуществлялся в одну технологическую стадию, при этом одновременно протекали реакции, приведенные ранее в работах [1-4].

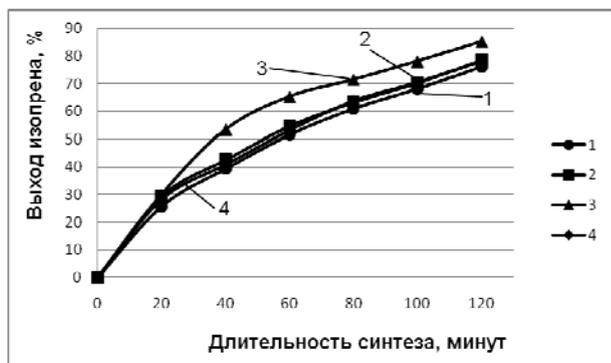
В ходе исследований проводилась оптимизация процесса активации смеси ТМК-вода, время воздействия и кратность обработки МВИ.

В ходе первоначальных экспериментов было установлено, что использование в синтезе изопрена ТМК, обработанного МВИ однократно до момента его закипания, позволило увеличить выход изопрена только на 2,4% с 76,2% до 78,6% (рисунок 2, кривая 2).

Полученный результат можно объяснить недостаточностью наполнения компонентов раствора электромагнитной энергией и неспособностью молекул поддерживать активированное состояние без внешнего электромагнитного поля. Так же можно предположить, что более продолжительное воздействие микроволнового излучения на вещество способно обеспечить молекулы достаточной энергией для долговременного существования в активированном состоянии.

В данном случае существует несколько возможностей увеличения воздействия электромагнитного поля микроволновой печи на раствор: увеличение мощности, увеличение времени воздействия и увеличение кратности воздействия. Исходя из того, что поглощающая способность электромагнитных волн водными растворами велика, а объем обрабатываемого раствора составлял 55 мл, увеличение мощности воздействия, либо продолжительности однократного воздействия приводили к перегреву раствора и, как следствие, его вскипанию.

Поэтому следующим шагом стало увеличение времени воздействия МВИ путем многократной обработки до момента закипания ТМК до 6 раз. После каждого кратковременного воздействия обрабатываемый образец ТМК охлаждался до комнатной температуры. Результаты эксперимента приведены на рис. 2 (кривая 3).



**Рис. 2 – Выход изопрена без предварительной обработки ТМК МВИ (1), после обработки ТМК МВИ: кратность обработки 1(2), 6 (3), 12 (4). Условия реакции:  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 120$  мин.,  $[\text{ТО}]:[\text{ТМК}] = 1:15$ , мольн., [катионит] = 10 % масс. от массы ТО и ТМК. МВИ -  $P=100$  Вт,  $\tau = 21$  сек**

Как видно из рисунка 2, с увеличением времени воздействия МВИ на ТМК до 126 секунд (6 раз по 21 секунде) выход изопрена увеличивается на 9,1 % с 76,2% до 85,3%. Это можно объяснить тем, что приложение электромагнитного поля к водным растворам способствует удлинению связи между атомами водорода и кислорода в молекуле воды, тем самым усредняя значения длин водородной и ковалентной связей. При этом создается некая матрица состоящая из положительно заряженных атомов водорода  $\text{H}^+$  и отрицательно заряженных  $\text{OH}^-$  групп, одновременно существующих в виде молекул и в виде ионов, что обеспечивает свободу колебательного и вращательного движения под действием электромагнитного поля.

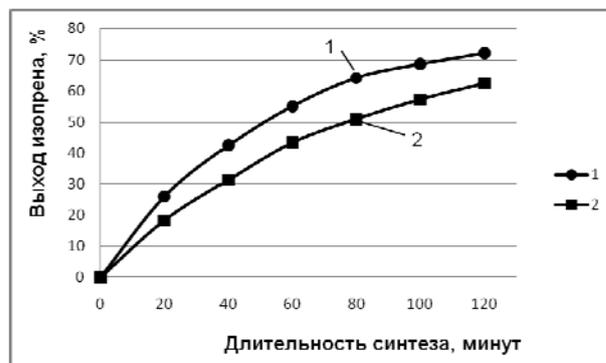
Для достижения лучшего эффекта воздействия МВИ на раствор ТМК кратность обработки была увеличена до 12 раз (рисунок 2, кривая 4), при этом выход изопрена через 120 минут синтеза составил всего 78,2%.

После проведения ряда экспериментов были подобраны наиболее оптимальные параметры обработки данного объема смеси ТМК-вода (соотношение, % 88:12) для данного метода получения изопрена: кратность обработки МВИ = 6,  $P=100$ Вт.,  $T=21$ сек. Данные параметры обеспечивают самые высокие показатели синтеза изопрена из ТО и ТМК.

Полученные результаты синтеза изопрена из ТМК и ТО с применением МВИ могут быть объяснены в рамках предположения о возникновении активированных комплексов в водном растворе ТМК и ТО. Это обусловлено хорошей растворимостью ТО в воде и способностью образовывать водородные связи с молекулами воды. Таким образом, под воздействием электромагнитного поля водород-

ные связи способны претерпевать определенные перегруппировки, образуя сольватные агломераты молекул ТО.

Далее была проведена МВИ-обработка смеси ТМК+ТО в ранее подобранных условиях:  $P=100$  Вт,  $\tau=21$  сек., кратность обработки 6, с последующим использованием ее в синтезе изопрена (рис. 3).



**Рис. 3 – Выход изопрена без предварительной обработки смеси ТМК+ТО МВИ (1), после обработки смеси ТМК+ТО МВИ при  $P=100$  Вт,  $\tau=21$  сек., кратность обработки 6 (2). Условия реакции:  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 120$  мин.,  $[\text{ТО}]:[\text{ТМК}] = 1:15$ , мольн., [катионит] = 10 % масс. от массы ТО и ТМК**

Полученные данные (рис. 3), а также результаты хроматографического анализа продуктов синтеза показали, что образование ИБ, а следовательно и изопрена, происходило с меньшей скоростью и более низким выходом, что подтвердило наши предположения об образовании под действием электромагнитного поля неких комплексов препятствующих вступлению молекул ТМК в реакцию. В этом случае выход изопрена не превышал 62,5% по сравнению с 78,6% при обработке ТМК.

## Заключение

Впервые установлено, что при взаимодействии 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола, подвергнутого МВИ, в присутствии катионообменной смолы в качестве катализатора, выход изопрена увеличивается на 2% и 9% при продолжительности МВИ-обработки ТМК 21 сек. И 126 сек., соответственно, по сравнению с использованием необработанного МВИ ТМК.

Показано, что МВИ-обработка раствора 1,3,5-триоксана в триметилкарбиноле замедляет процесс образования изобутилена и не приводит к повышению выхода изопрена по сравнению с методами, в которых используется МВИ-обработка триметилкарбинола.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 гг. ГК № 16. 740.11.0475.

## Литература

1. Буркин, К.Е. 1,3,5-триоксан и 1,3-диоксолан – новое сырье для получения изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ах-

- медьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 18. – С. 302-304.
2. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменных смол / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Промышленное производство и использование эластомеров – 2011. - № 2. – С. 11-14.
  3. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола в присутствии катионообменной смолы. Влияние предварительной подготовки катализатора и реагентов на выход изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 8. – С. 45-50.
  4. Буркин, К.Е. Новый экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова // Химия в интересах устойчивого развития – 2011. - № 5. – С. 571-575.
  5. Буркин, К.Е. Синтез изопрена – мономера для изопренового каучука на основе триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана / К.Е. Буркин, Р.Р. Мубаракшин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тез. Докл. XII Межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». – Казань, 2008. - С. 5.
  6. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана в присутствии сульфокатионита Lewatit K 2620 в автоклаве / К.Е. Буркин, Р.Р. Мубаракшин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тезисы докладов XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения». – Казань, 2009. - С. 50.
  7. Буркин, К.Е. Синтез изопрена на основе триметилкарбинола и 1,3,5-триоксана / К.Е. Буркин // Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009». - Москва, 2009. – С. 17.
  8. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена на основе 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Тезисы докладов всероссийской молодежной конференции-школы, посвященной 150-летию со дня рождения А.Е. Фаворского «Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической и металлорганической химии XXI века». - Санкт-Петербург, 2010. – С. 51.
  9. Ахмедьянова, Р.А. Новые методы синтеза изопрена из изобутана и метанола / Р.А. Ахмедьянова, Д.И. Вавилов, К.Е. Буркин, А.Г. Ликумович, Я.А. Левин // Инновации РАН - 2010: Материалы ежегодной научно-практической конференции. – Казань, 2010 – С. 8-10.
  10. Буркин К.Е. Экологичный и энергосберегающий метод одностадийного синтеза изопрена / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова // Сборник трудов регионального фестиваля студенческой молодежи «Человек. Гражданин. Ученый». – Чебоксары, 2010. – С. 221.
  11. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из 1,3,5-триоксана и триметилкарбинола на сульфокатионите Д 001 / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Сборник материалов всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». – Казань, 2010. - С. 47.
  12. Буркин, К.Е. Одностадийный синтез изопрена из триоксана и триметилкарбинола. Влияние предварительной подготовки катализатора на выход продукта / К.Е. Буркин, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Ликумович // Сборник материалов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград, 2011. – Т. 2. – С. 200.
  13. Богачева Т.М., Сафина Л.К., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А. Исследование влияния соотношения реагентов, количества катализатора на процесс синтеза сложнэфирного пластификатора с применением энергии мви // Аннотации сообщений научной сессии КНИТУ, Казань: КНИТУ, 2012. С. 61.
  14. Юнусова Л.М., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А. Исследование антиоксидантной активности воды, подвергнутой физической обработке // Аннотации сообщений научной сессии КНИТУ, Казань: КНИТУ, 2012. С. 61.
  15. Юнусова Л.М., Ликумович А.Г., Ахмедьянова Р.А. Получение стирола в присутствии воды, активированной в непрерывном потоке микроволнового излучения // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научные технологии-2012» (21–25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле) – М.: Издательство МИТХТ, 2012. С. 177.
  16. *Microwaves in organic synthesis*. Second edition. Edited by A. Loupy // Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 1007 p.
  17. S. Caddick, *Tetrahedron*, 1995, 51, 10403–10432.
  18. Ахмедьянова Р.А. Технология нефтехимического синтеза: / Р.А. Ахмедьянова, А.П. Рахматуллина, Н.В. Романова // Лабораторный практикум – Казань: КХТИ, 2006. – 92 с.

© К. Е. Буркин – сотр. КНИТУ; Р. А. Ахмедьянова - д.х.н., проф. каф. ТСК КНИТУ; А. Г. Ликумович - д.т.н., проф. той же кафедры, ov\_stoyanov@mail.ru.