

**Грант РФФИ № 20-03-00587а**  
**«Синтез бутадиена из пропилена и формальдегида»**

**Руководитель д.х.н., профессор Иванова Ирина Игоревна**  
**№ ЦИТИС АААА-А20-120011590070-0**

АННОТАЦИЯ ПРОЕКТА

Проект направлен на разработку одностадийного синтеза бутадиена-1,3 из формальдегида и пропилена газофазной конденсацией пропилена и формальдегида в бутадиен в проточном реакторе и создание эффективного, селективного и активного гетерогенного катализатора для этого процесса на основе твердых кислот. Актуальность проекта связана с необходимостью и востребованностью разработки новых способов получения бутадиена, важнейшего мономера в производстве синтетического каучука и различных пластиков. Основной промышленный способ получения бутадиена в настоящее время — пиролиз углеводородного сырья, где бутадиен является побочным продуктом получения этилена, является энерго-, трудозатратным, дорогостоящим, неэкологичным и неэффективным. Разрабатываемый способ позволит переориентировать производство бутадиена с невозобновляемого сырья на метанол, из которого могут быть получены как пропилен, так и формальдегид. Практически полное отсутствие фундаментальных и прикладных исследований в конденсации пропилена с формальдегидом, низкие скорости процесса и склонность катализатора к быстрой дезактивации определяют пионерский характер настоящего проекта. Конденсация, протекающая в газовой фазе в проточном реакторе, будет изучена в проекте впервые в мире. Разработка активного, селективного и стабильного катализатора для этого процесса, а также фундаментальные исследования для понимания механизма поверхностных процессов, микро и макрокинетических особенностей реакции являются сложными научными задачами, практически не изученными прежде. В ходе выполнения проекта будут определены ключевые параметры катализатора, необходимые для его активной и стабильной работы, изучены механизмы конденсации и дезактивации катализатора, изучено влияние условий проведения процесса и модифицирования катализатора на ключевые показатели процесса, на основании полученных данных разработан эффективный гетерогенный катализатор газофазного синтеза бутадиена конденсацией формальдегида и пропилена.

АННОТАЦИЯ  
отчет 2020

За отчетный период был получен и исследован в реакции одностадийного синтеза бутадиена из пропилена и формальдегида широкий набор катализаторов различной природы, обладающих кислотными центрами Бренстеда и Льюиса, активных в реакции Принса.

Полученные катализаторы, включающие сульфатированные оксиды циркония, титана, железа, олова, кремния, алюминия, гетерополикислоты на основе вольфрама и молибдена, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  и аморфный алюмосиликат, а также цеолиты структурных типов BEA, MOR, FAU(Y), FER были протестированы в синтезе бутадиена из пропилена и формальдегида в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Было установлено, что наиболее активным катализатором является кремневольфрамовая гетерополикислота (SiW), что, вероятно, связано как с оптимальной для данной реакции

силой центров, так и со структурным соответствием катализатора и переходного состояния для лимитирующей стадии реакции образования бутадиена.

По результатам работ, выполненных в течение первого года выполнения проекта, можно сделать следующие выводы:

- наиболее активным в синтезе бутадиена из пропилена и формальдегида среди изученных кислотных катализаторов является кремневольфрамовая гетерополикислота, нанесенная на SiO<sub>2</sub>;
- при содержании гетерополикислоты на SiO<sub>2</sub> менее 20 мас % она присутствует на носителе в виде частиц размером 1,5-2 нм, которые иммобилизованы с переносом протонов на группы Si-OH; при росте содержания SiW происходит укрупнение частиц и детектируются протоны, связанные с гетерополианионом;
- конверсия формальдегида и съем бутадиена увеличиваются с содержанием кремневольфрамовой гетерополикислоты и достигают максимума для образца с содержанием SiW на оксиде кремния 70 мас.%;
- в синтезе бутадиена из формальдегида и пропилена наиболее активны сильные кислотные центры.

### Публикации по проекту

1. O. A. Ponomareva, D. L. Chistov, P. A. Kots, V. R. Drozhzhin, L. I. Rodionova, and I. I. Ivanova. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutylene in the presence of aluminum and niobium-containing BEA catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60 № 8. P. 942–949. DOI: 10.1134/S0965544120080125
2. Pavel A. Kots, Mikalai A. Artsiusheuski, Yuriy V. Grigoriev, and Irina I. Ivanova. One-Step Butadiene Synthesis via Gas-Phase Prins Condensation of Propylene with Formaldehyde over Heteropolyacid Catalysts // *ACS Catalysis*. 2020. V. 10. P. 15149-15161. <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c03282>
3. Иванова И.И. Механизмы формирования и каталитического действия активных центров цеолитных молекулярных сит как основа для создания высокоэффективных катализаторов // Тезисы докладов научной конференции «Ломоносовские чтения. Секция химия», Москва, Россия, 26-30 октябрь 2020. с. 26-27. [Электронное издание ISBN 978-5-00171-534-4]

**Грант РФФИ № 20-03-00587а**

**«Синтез бутадиена из пропилена и формальдегида»**

**Руководитель д.х.н., профессор Иванова Ирина Игоревна**

**№ ЦИТИС АААА-А20-120011590070-0**

#### АННОТАЦИЯ

отчет 2021

За второй год выполнения проекта в соответствии с планом исследований

- был изучен механизм образования бутадиена конденсацией пропилена и формальдегида в одностадийном газофазном процессе по реакции Принса путем исследования реакции в проточном микрореакторе в области низких конверсий реагентов, изучены кинетические закономерности протекания реакции;

- исследованы процессы разработки и дезактивации катализатора методами ИК-спектроскопии и гравиметрии в условиях *in situ*, т.е. непосредственно в потоке реагентов с использованием специальных ячеек для ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Исследования проводили на катализаторе, содержащем 20% кремневольфрамовой кислоты (SiW), полученном пропиткой по влагоемкости оксида кремния.

В результате исследований были сделаны следующие выводы:

- кинетические исследования позволили предположить, что активация пропилена и образование связи С-С являются лимитирующей стадией процесса. Образование бутадиена, целевого продукта реакции, и бутаналя протекают по параллельным маршрутам на сильных кислотных центрах. 2-этилакролеин образуется путем альдольной конденсации бутаналя с формальдегидом с последующей дегидратацией на более слабых кислотных центрах. Протекание процесса осложняется взаимодействием бутадиена с формальдегидом, приводящим к 2,3-дигидропирану, олигомеризацией пропилена и крекингом, а также разложением формальдегида до СО и Н<sub>2</sub> и образованием кокса, ведущим к дезактивации катализатора. Реакция образования бутадиена имеет нулевой порядок по формальдегиду и 0,44 по пропилену;

- установлено, что реакция получения бутадиена протекает с индукционным периодом, в течение которого происходит олигомеризация пропилена с образованием олигомеров состава С<sub>6</sub>-С<sub>12</sub> и крекинг образующихся олигомеров с образованием продуктов состава С<sub>4</sub>-С<sub>8</sub>, а также образование ароматического кокса;

- наличие формальдегида в реакционной смеси ускоряет процессы олигомеризации и крекинга, но также ведет к более быстрому накоплению ароматического кокса и дезактивации центров олигомеризации и крекинга. Кроме того, в присутствии формальдегида на катализаторе протекает и образование алифатического кокса, который участвует в целевой реакции образования бутадиена из пропилена и формальдегида.

#### Публикации по проекту в 2021 г.

1. O. A. Ponomareva, O. D. Matveeva, A. I. Nikiforov, I. V. Dobryakova, I. A. Kasyanov, A. V. Shkuropatov, and I. I. Ivanova. Synthesis of butadiene from formaldehyde and propylene on cesium salts of silicotungstic heteropoly acid // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. № 8. P. 916–924. DOI: 10.1134/S0965544121080120

(О. А. Пономарева, О. Д. Матвеева, А. И. Никифоров, И. В. Добрякова, И. А. Касьянов, А. В. Шкуропатов, И. И. Иванова. Синтез бутадиена из формальдегида и пропилена на цезиевых солях кремневольфрамовой гетерополикислоты // *Современные молекулярные*

сита. ADVANCED MOLECULAR SIEVES. 2021. Т.3. № 2. С. 108-116. DOI: 10.53392/27130304\_2021\_3\_2\_108)

2. О. А. Пономарева, О. Д. Матвеева, А. И. Никифоров, И. В. Добрякова, И. А. Касьянов, А. В. Шкуропатов, И. И. Иванова. Получение бутадиена из формальдегида и пропилена на цезиевых солях кремневольфрамовой гетерополикислоты // Тезисы докладов «9-я Всероссийская цеолитная конференция». Грозный, Россия, 5-9 октября 2021 г. С. 108-109

3. Матвеева О.Д., Никифоров А.И. Синтез бутадиена из пропилена и формальдегида на  $Cs_xH_{4-x}W_{12}O_{40}/SiO_2$  // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021 / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2021, Москва, 12-23 апреля 2021.

## АННОТАЦИЯ выполнения проекта за 2022 г.

За третий год выполнения проекта в соответствии с планом исследований были выполнены следующие работы:

- оптимизация способа приготовления катализатора путем добавления к нанесенной на оксид кремния кремневольфрамовой гетерополикислоте модификаторов (оксида ниобия, серной кислоты, фосфорной кислоты), изучение цезиевых солей кремневольфрамовой гетерополикислоты, фосфатов алюминия, ниобия, циркония; варьирование температуры и времени прокаливания полученных катализаторов;

- изучение влияния температуры реакции, давления, массовой скорости подачи сырья, соотношения пропилен/формальдегид на показатели процесса.

Исследования проводили на катализаторе, содержащем 60% кремневольфрамовой кислоты (SiW), полученном пропиткой по влагоемкости оксида кремния.

В результате исследований были сделаны следующие выводы:

- добавки минеральных кислот и оксида ниобия к SiW/SiO<sub>2</sub> в количестве 5 мас% приводят к снижению конверсии и селективности по бутадиену; увеличение количества атомов цезия в Cs<sub>x</sub>ГПК/SiO<sub>2</sub> (x=0-3) приводит к снижению конверсии CH<sub>2</sub>O, что коррелирует с уменьшением количества сильных кислотных центров и способствует увеличению стабильной работы катализаторов во времени; активность фосфатов ниобия, алюминия и циркония в синтезе бутадиена из пропилена и формальдегида ниже, чем на SiW/SiO<sub>2</sub>, по выходу бутадиена они располагаются в ряд AlPO<sub>4</sub><Zr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><Nb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>.

- изучение влияния условий проведения реакции на показатели процесса позволило установить, что с ростом температуры выход бутадиена проходит через максимум, увеличение скорости подачи реагентов ведет к снижению конверсии формальдегида и росту селективности по бутадиену, увеличение мольного отношения пропилен:формальдегид приводит к увеличению конверсии формальдегида, при этом селективность по бутадиену проходит через максимум, разбавление реагентов инертным газом практически не влияет на показатели процесса. Проведение реакции при повышенном давлении приводит к быстрому формированию продуктов уплотнения, предположительно из продуктов олигомеризации пропилена и бутадиена.

### Публикации по проекту в 2022 г.

1. O.A. Ponomareva, M.A. Artsiusheuski, I.V. Dobryakova, A.A. Maerle, A.V. Efimov, I.I. Ivanova. Effects of reaction conditions on synthesis of butadiene from formaldehyde and propylene // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62. № 8. P. 972–979. DOI: 10.1134/s0965544122070039

(О. А. Пономарева, Н.А. Артюшевский, И. В. Добрякова, А.А. Маерле, А. В. Ефимов, И. И. Иванова. Влияние условий на синтез бутадиена из формальдегида и пропилена // *Современные молекулярные сита*. 2022. Т.4. № 2. С. 159-166. DOI: 10.53392/27130304\_2022\_4\_2\_159)

2. Назарова В.И., Никифоров А.И. «Получение бутадиена из пропилена и формальдегида на фосфатных катализаторах» // *Материалы Международной научной конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция "Химия"*. С.281. М.: Издательство «Перо», 2022. – 72 МБ. [Электронное издание]  
ISBN 978-5-00204-190-9