

УДК 66.061.3; 582.29

## ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

©2018 г. А.Д. Ивахнов\*, Т.Э. Скребец, М.В. Богданов

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова*

\*ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 8.06.2018 г.

Исследована реакция конденсации ацетона в сверхкритическом состоянии при различных температурах, давлениях и плотностях в статическом режиме. Высокий выход мезитилена в исследованных условиях и простота его выделения из реакционной смеси позволили предложить новый способ его получения.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** реакция конденсации, ацетон, сверхкритические условия, продукты, мезитилен, газовая хроматография.

### ВВЕДЕНИЕ

Реакцию дегидроконденсации (альдольно-кетоновой конденсации) ацетона проводят в присутствии кислотных или щелочных катализаторов при комнатной или повышенной температуре. Основными продуктами конденсации являются мезитиленоксид, изомезитиленоксид, форон (диизопропилиденацетон), изофороны [ $\alpha$ -изофорон (3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-н) + 1–3 %  $\beta$ -изофорона (3,5,5-триметил-3-циклогексен-1-н)], ксилитон  $C_{12}H_{18}O$  и мезитилен. В зависимости от необходимости увеличения выхода того или иного вещества изменяют катализатор и условия проведения реакции. Так, например, мезитилен с выходом до 40 % получают в газовой фазе в присутствии алюмосиликатов при температуре до 400 °С и давлении до 40 атм; при 550 °С и 35 атм в присутствии полиацетилацетона в качестве катализатора получают мезитиленоксид с выходом до 70 % [1, 2]. Хотя температура в обоих случаях превышает критическую для ацетона ( $T_{кр} = 236$  °С), давление в системе остается ниже критического ( $P_{кр} = 47$  атм), и ацетон не переходит в состояние сверхкритического (СК) флюида.

Основными направлениями использования мезитилена являются тонкий органический синтез и производство высокооктановых добавок к моторным топливам. Мезитилен легко алкилируется, нитруется, сульфuriруется и галогенируется. Нитропроизводные (моно-, ди- и тринитромезитилен) используются в качестве бризантных взрывчатых веществ; 2-нитромезитилен является наиболее востребованным продуктом нитрования мезитилена в органическом синтезе.

Цель настоящей работы — изучение реакции конденсации ацетона в СК состоянии в отсутствие катализаторов и оценка перспектив получения целевых продуктов с высоким выходом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована лабораторная реакционная система TI-LabS-100Control производства TOP Industrie, Франция (максимальная рабочая температура 600 °С,

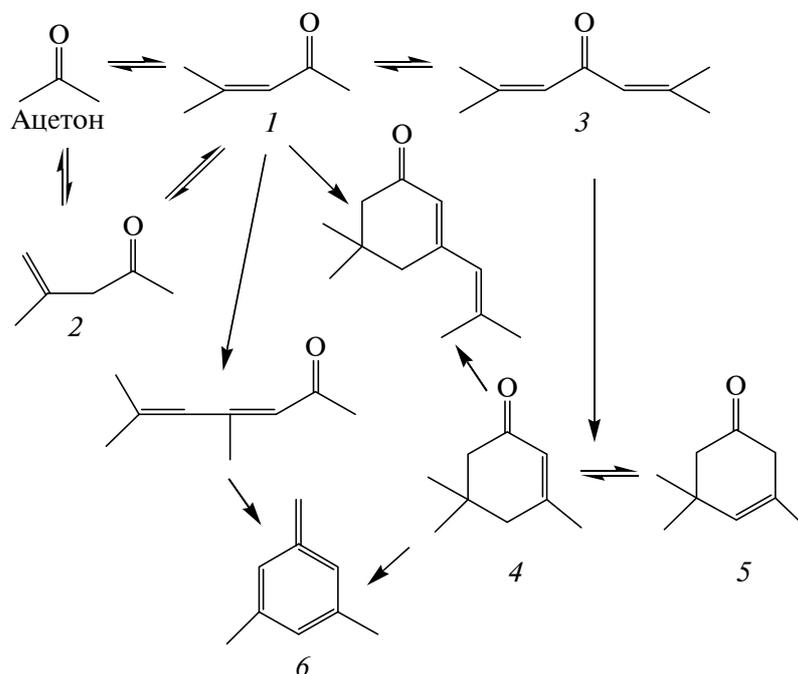
максимальное рабочее давление 750 атм, объем автоклава 100 мл). В автоклав помещали навеску ацетона, автоклав герметично закрывали и содержимое нагревали до заданной температуры (от 200 до 500 °С), при достижении которой измеряли давление в автоклаве. Автоклав выдерживали при заданных параметрах в течение необходимого времени (1–5 ч). После охлаждения автоклава производили его вскрытие и извлекали продукты, измеряя их объем и массу.

Для анализа образующихся продуктов превращения ацетона использовали метод газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГЖХ-ПИД) с введением внутреннего стандарта. В работе использовали хроматографическую систему Agilent Technologies 7820A (Маэстро) с колонкой DB-5MS-30. Внутренним стандартом служил толуол (50 мг на 1 мл пробы). Выбор толуола обусловлен его отсутствием в составе продуктов.

Анализ продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографической системы GCMS—QP 2010 Ultra (Shimadzu, Япония) с масс-спектрометрическим детектором. Качественный анализ проводили, сравнивая время удерживания и полные масс-спектры с соответствующими данными библиотеки масс-спектрометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесное давление, устанавливающееся в автоклаве, зависит от температуры и плотности реакционной среды, определяемой количеством загружаемого ацето-



**Рис. 1.** Основные пути превращения ацетона при дегидроконденсации (цифрами обозначены соединения, приведенные в таблице):  
1 — оксид мезитила (мезитилоксид, 4-метил-3-пентен-2-он), 2 — изомезитилоксид, 3 — форон, 4 — α-изофорон, 5 — β-изофорон, 6 — мезитилен

Таблица

**Влияние параметров состояния флюида на выход продуктов конденсации и степень превращения ацетона (продолжительность опытов 4 ч)**

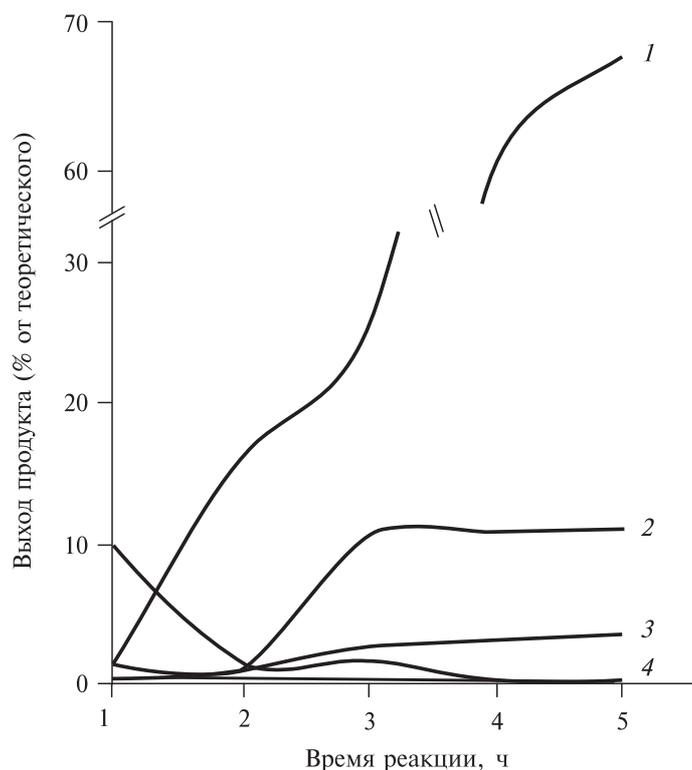
Температура °С	Плотность среды, моль/л	Давление, атм	Выход от теоретического, %					Степень превращения ацетона, %
			изомезитилоксид	мезитилоксид	мезитилен	форон	изофороны*	
300	2,74	63	6,2±0,2	5,4±0,2	4,5±0,1	6,6±0,4	4,7±0,2	27,4
300	5,50	140	9,0±0,3	18,2±0,4	8,6±0,1	9,2±0,1	7,7±0,2	52,7
300	8,2	170	16,3±0,1	25,2±0,2	12,2±0,1	13,4±0,1	10,1±0,5	77,2
500	2,74	150	не обнаружено	1,2±0,2	15,2±0,1	5,2±0,1	4,4±0,1	26,0
500	5,50	420	не обнаружено	1,5±0,6	58,6±0,2	8,4±0,1	7,1±0,2	75,6
500	8,2	600	не обнаружено	1,5±0,1	60,1±0,5	10,2±0,8	8,3±0,2	80,1

\* Сумма α- и β-форонов.

на. Исходя из объема ячейки и максимально допустимых для установки температуры и давления, в экспериментах использовали три навески ацетона, соответствующие плотностям 2,74, 5,50 и 8,2 моль/л. Параметры процесса и выход продуктов (в % от теоретического в пересчете на ацетон в соответствии со стехиометрией реакций, см. схему на рис. 1) при продолжительности реакции 4 ч представлены в таблице. Во всех случаях в пробе после обработки обнаружены непрореагировавший ацетон и продукты реакции конденсации — мезитилоксид, изомезитилоксид, мезитилен, форон и изофороны.

Из таблицы видно, что при наименьшей плотности ацетона степень его превращения невелика. С увеличением плотности флюида она увеличивается до 77–80 % в зависимости от температуры. При максимальной плотности при 300 °С и 170 атм в составе смеси после реакции присутствуют примерно равные количества образовавшихся продуктов, несколько в больших количествах обнаружены мезитилоксид и изометилоксид (25,2 % и 16,3 %, соответственно); при 500 °С в системе развивается давление 600 атм, и количественный состав продуктов реакции существенно изменяется. С максимальным выходом (около 60 %) образуется мезитилен; мезитилоксид и изометилоксид, как предшественники мезитилена практически полностью расходуются в ходе реакции (выход мезитилоксида 1,5 %, изометилоксид не обнаружен).

Влияние параметров процесса изучали при продолжительности реакции 4 ч. В условиях, когда достигается максимальная конверсия ацетона (500 °С, плотность среды 8,2 моль/л), изучено влияние продолжительности процесса на состав продуктов реакции конденсации (см. рис. 2). Увеличение продолжительности процесса от 4 до 5 ч привело к увеличению выхода мезитилена с 60,1 до 68 %; при этом степень превращения ацетона достигла 89 %. Дальнейшее увеличение продолжительности способно, по-видимому, незначительно увеличить выход как мезитилена, так и сопутствующих ему форона и изофоронов.



**Рис. 2.** Влияние продолжительности процесса на выход продуктов конденсации ацетона при 500 °С и плотности среды 8,2 моль/л:

1 — мезитилен; 2 — форон; 3 — изофороны; 4 — изомезитилоксид; 5 — мезитилоксид

Выделение мезитилена из смеси продуктов проводили путем фракционной перегонки, отбирая фракцию мезитилена при температуре паров 160—168 °С; потери составили 2 %. Показатель преломления полученного продукта  $n_D = 1,500$ , плотность  $d_4^{20} = 0,8650$  г/см<sup>3</sup>, что соответствует литературным данным.

Изучение реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона в СК условиях показало, что мезитилен является основным продуктом превращений и может быть получен с достаточно высоким (60—70 %) выходом.

## ВЫВОДЫ

1. В процессе реакции дегидроконденсации ацетона в сверхкритических условиях в качестве продуктов обнаружены мезитилоксид, изомезитилоксид, мезитилен, форон и изофороны.

2. Мезитилоксид и изомезитилоксид являются промежуточными соединениями в реакции конденсации ацетона в мезитилен и по мере углубления процесса в жестких условиях расходуются практически полностью. Выходы форона и изофоронов стабилизируются на уровне 1,0—1,5 %, поскольку превращение этих соединений в мезитилен в данных условиях невозможно.

3. Высокий выход мезитилена в процессе реакции и простота его выделения из реакционной смеси позволили предложить новый способ получения мезитилена, защищенный патентом РФ [3].

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI59417X0013) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06002).

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Zamora M.* Catalysis Today 2006. Vol. 116. No. 2. P. 234.
2. *Salvapati G.S.J.* of Mol. Catalysis. 1989. Vol. 54. P. 9.
3. *Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В.* Патент РФ № RU2624730С1.

---

---

### **DEHYDROCONDENSATION OF ACETONE IN SUPERCRITICAL CONDITIONS**

**A. D. Ivakhnov, T. E. Skrebets, M. V. Bogdanov**

*M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University*

Condensation of acetone in supercritical conditions at varied temperatures, pressures and fluid densities is studied in a static mode. The high yield of mesitylene under the investigated conditions and the ease of its isolation from the reaction mixture made it possible to propose a new method for its production.

**Key words:** condensation reaction, acetone, supercritical conditions, products, mesitylene, gas chromatography.

---

---