

## САМОКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТОНА НА СТАННАТЕ СТРОНЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**Г.А. Вещицкий** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. Эл. почта: veschitskiygleb@ Rambler.ru

**А.В. Смирнов** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия. Эл. почта: smiav9@yandex.ru

**Н.В. Мащенко** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. Эл. почта: mnv2405@yandex.ru

**А.Е. Коклин** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1304-2408. Эл. почта (*для переписки*): koklin@ioc.ac.ru

**В.И. Богдан** — Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-9716-1748. Эл. почта: vibogdan@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2021 г. Прошла рецензирование 04.07.2021 г.

Принята к публикации 04.07.2021 г.

Изучена альдольная конденсация ацетона на станнате стронция при температуре 250–400 °С и давлении 2,5 и 12,5 МПа, где основными продуктами являлись оксид мезитила и изофорон. Показана высокая стабильность, а также производительность катализатора SrSnO<sub>3</sub> в сверхкритических условиях, которая по изомерам оксида мезитила при 350 °С и 12,5 МПа достигала более высоких значений по сравнению с газовой фазой и составляла 9 г · ч<sup>-1</sup> · г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** ацетон, альдольная конденсация, станнат стронция, SrSnO<sub>3</sub>, сверхкритические условия.

### ВВЕДЕНИЕ

Ацетон — универсальный растворитель, широко используемый для производства других важных промышленных растворителей, таких как диацетонный спирт, оксид мезитила, изофорон и метилизобутилкетон [1]. Традиционно получение этих соединений протекает по реакции альдольной конденсации ацетона в присутствии щелочей или минеральных кислот. Общим недостатком изученных гетерогенных катализаторов этого процесса (оксиды щелочноземельных металлов; оксиды магния, промотированные щелочными металлами; смешанные оксиды Mg–Al и Mg–Zr) является их низкая стабильность из-за зауглероживания поверхности и блокирования активных центров [2, 3]. Один из перспективных подходов к повышению стабильности работы гетерогенных катализаторов заключается в использовании сверхкритических сред [4].

Цель работы — изучение реакции альдольной конденсации ацетона в сверхкритических условиях. В качестве катализатора использовали станнат стронция, который не токсичен и сравнительно легко может быть синтезирован из доступных и недорогих реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ацетон (марки хч) без дополнительной очистки (производство Химмед).

Катализатор  $\text{SrSnO}_3$  был приготовлен в две стадии. Сначала получали  $\text{SrSn}(\text{OH})_6$  добавлением по каплям 3М NaOH к 1,1 М раствору солей  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок белого цвета выдерживали 24 ч, после чего отфильтровывали и промывали дистиллированной водой трехкратным суспензированием для удаления хлорид-анионов. Далее образец 6 ч высушивали при 120 °С и прокаливали в муфельной печи при 750 °С в течение 4 ч для получения  $\text{SrSnO}_3$ .

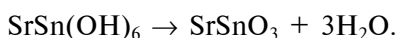
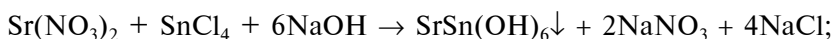
Каталитические эксперименты проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4 мм) в СК-условиях при 250–400 °С, 12,5 МПа и в газовой фазе при 350 °С, 2,5 МПа. В центр реактора помещали навеску катализатора 0,20 г (размер частиц 0,14–0,25 мм), оставшийся свободный объем заполняли кварцевым песком. Подача ацетона составляла 0,25 мл/мин или  $60 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1}$ . Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушку и отбирали каждые 30 мин. Подачу ацетона осуществляли жидкостным насосом высокого давления.

Анализ продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с капиллярной колонкой Thermo TR-5. Продукты идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GC-DSQ II с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

Рентгенофазовый анализ образца  $\text{SrSnO}_3$  был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, скорость вращения гониометра 2 град/мин, диапазон съемки по  $2\theta$  от 20° до 60°). Микроструктуру образца  $\text{SrSnO}_3$  изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор был приготовлен в две стадии в соответствии со следующими уравнениями реакций:



На первой стадии при добавлении щелочи к эквимольному раствору солей стронция и олова образовывался гексагидроксистаннат стронция, который далее превращался в станнат стронция прокаливанием в муфельной печи при температуре 750 °С. Приготовленный таким образом образец, по данным рентгенофазового анализа, соответствует  $\text{SrSnO}_3$  (рис. 1а) [5]. Согласно полученным СЭМ-изображениям (рис. 1б), образец состоит из большого числа агрегированных частиц в форме пластинок.

Относительно низкие критические параметры ацетона (235,5 °С и 4,64 МПа) позволили использовать его как реагент и сверхкритическую среду. Станнат стронция проявил высокую каталитическую активность в реакции, в которой основными продуктами конденсации ацетона являлись изомеры оксида мезитила и изофорон. Последовательность образования продуктов приведена на рис. 2.

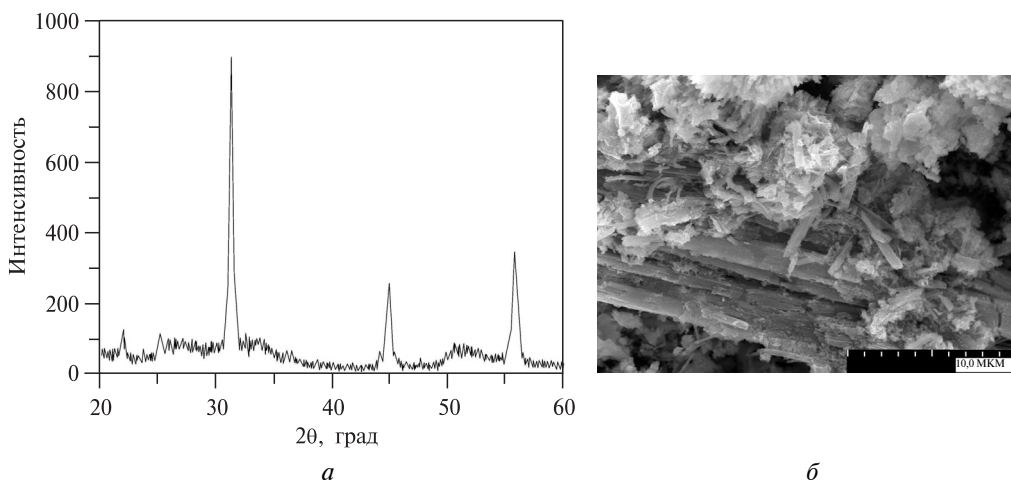


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение (б) образца SrSnO<sub>3</sub>

Первоначально в результате альдольной конденсации ацетона образуется диацетоновый спирт. Однако в продуктах реакции этот спирт присутствует лишь в следовых количествах. В условиях реакции сразу имеет место отщепление молекулы воды с образованием оксида мезитила и его изомера. Далее возможно присоединение еще одной молекулы ацетона с последующей быстрой циклизацией образующегося форона в изофороны. Полученные результаты приведены в таблице.

При температуре 250–300 °С преимущественно образуются оксиды мезитила и изомеризитила с селективностью около 95 %. С ростом температуры повышается селективность по продуктам конденсации трех и более молекул ацетона. Так, при 400 °С общая селективность по изофоронам и форону составляет 26 %, а селективность по изомерам оксида мезитила снижается до 56 %. Также образуется большое количество более тяжелых продуктов. Максимальное значение конверсии составляет 42 % при 400 °С, однако в этих условиях реакционная смесь содержит более 20 продуктов.

Сравнение стабильности работы катализатора SrSnO<sub>3</sub> в альдольной конденсации ацетона в газовой фазе и СК-условиях проводили при 350 °С и давлении

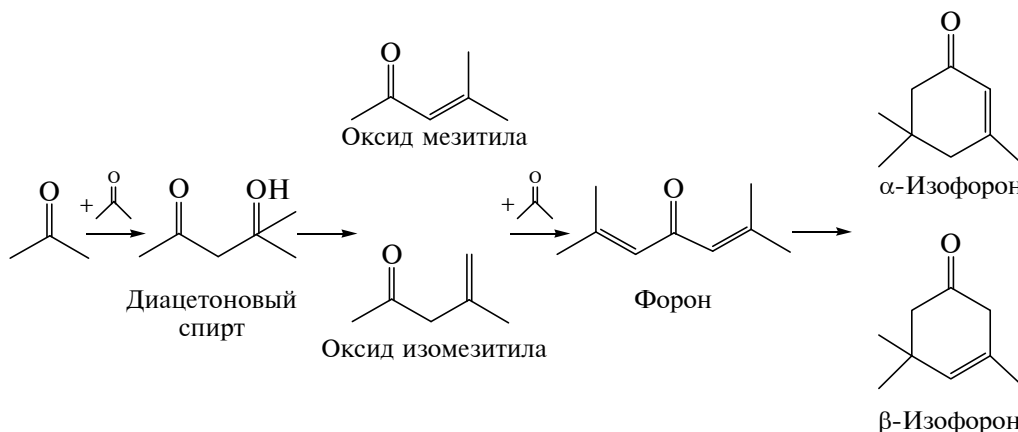


Рис. 2. Схема альдольной конденсации ацетона с образованием основных продуктов

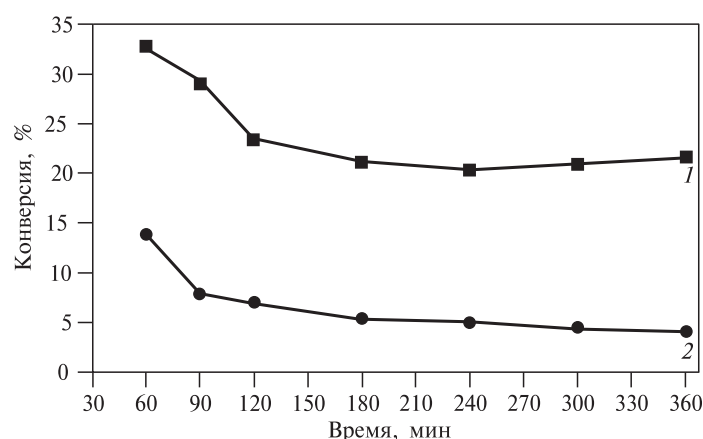
Таблица

**Конверсия ацетона и селективность образования продуктов конденсации на катализаторе SrSnO<sub>3</sub>. 12,5 МПа, 120 мин, подача ацетона 60 г·ч<sup>-1</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>**

T, °C	Конверсия, %	Селективность, %					
		оксид мезитила	оксид изомезитила	форон	α-изофорон	β-изофорон	другие
250	1	81	15	0	1	0	4
300	7	75	20	1	1	1	2
350	23	62	19	2	10	1	6
400	42	41	15	2	23	1	18

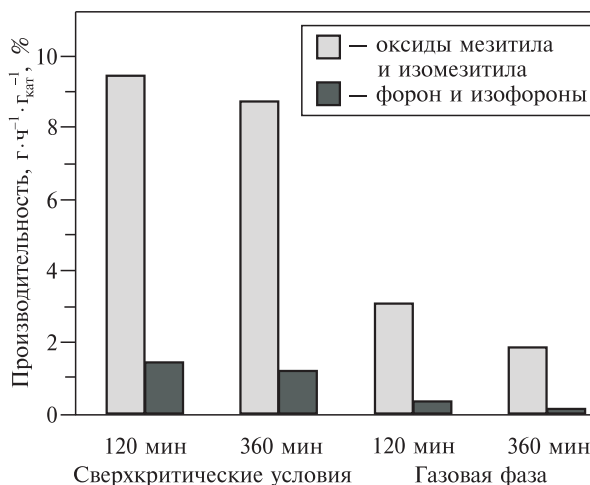
2,5 и 12,5 МПа, соответственно. Как видно из рис. 3, в течение первых 1,5 ч конверсия ацетона в СК-условиях (кривая 1) снижается с 33 до 23 %. В дальнейшем значение конверсии сохраняется на уровне 21–23 %. Результаты, полученные в газовой фазе (кривая 2), значительно отличаются. Во-первых, максимальная конверсия ацетона значительно меньше (более, чем в два раза). Во-вторых, что более существенно, конверсия ацетона снижается в ходе всего эксперимента и через 6 ч составляет лишь 4 %. В то же время в сверхкритических условиях конверсия более 20 % и динамика зависимости указывают на стабильную работу катализатора в течение дальнейшего времени. Производительность катализатора по оксиду мезитила в условиях СК-эксперимента при 350 °C и 12,5 МПа превышала значение 8,5 г·ч<sup>-1</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>, что в 3–5 раз выше по сравнению с газовой фазой (рис. 4).

Плотность ацетона при температуре 350 °C и давлении 2,5 и 12,5 МПа составляет 0,032 и 0,223 г/см<sup>3</sup> (расчет по уравнению состояния Пенга—Робинсона) соответственно. Основываясь на полученных данных, можно предположить, что в СК-условиях реакционная среда с более высокой плотностью способствует эффективному удалению продуктов уплотнения с поверхности катализатора.



**Рис. 3.** Зависимость конверсии ацетона при 350 °C от времени реакции и условий проведения процесса (подача ацетона 60 г·ч<sup>-1</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>):

1 — в СК-фазе, 12,5 МПа; 2 — в газовой фазе, 2,5 МПа



**Рис. 4.** Производительность катализатора  $\text{SrSnO}_3$  по продуктам конденсации ацетона при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , времени реакции 120 и 360 мин, подаче ацетона  $60\text{ г}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$  и давлении, МПа: в сверхкритических условиях — 12,5 и в газовой фазе — 2,5

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показано в работе, проведение альдольной конденсации ацетона с использованием СК-среды позволяет решить проблему дезактивации гетерогенного катализатора. В этом случае по сравнению с реакцией в газовой фазе наблюдалась стабильная работа катализатора  $\text{SrSnO}_3$ , в этих условиях производительность катализатора была также выше в 3–5 раз. Благодаря низким критическим параметрам ацетон являлся средой для проведения реакции, исключая использование дополнительного растворителя для создания СК-реакционной среды и облегчая проведение эксперимента и выделение продуктов реакции. Полученные результаты показывают перспективность проведения классических органических реакций с использованием гетерогенных катализаторов в сверхкритических средах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao J.* // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. No 1. P. 9.
2. *Di Cosimo J.I., Apestegua C.R.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. Vol. 130. No 1–2. P. 177.
3. *Zamora M., López T., Gómez R., Asomoza M., Meléndrez R.* // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. No 3. P. 828.
4. *Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громов О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселёв М.Г., Коклин А.Е., Кононевич Ю.Н., Лажско А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусеева Я.А., Рогова И.А., Соловьёва А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337.
5. *Chen D., Ye J.* // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. No 18. P. 4585.

## SELF-CONDENSATION OF ACETONE ON STRONTIUM STANNATE UNDER SUPRACRITICAL CONDITIONS

**G.A. Veshchitsky** — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. E-mail: veschitskiygleb@rambler.ru

**A.V. Smirnov** — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. E-mail: smiav9@yandex.ru

**N.V. Mashchenko** — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. E-mail: mnv2405@yandex.ru

**A.E. Koklin** — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1304-2408. E-mail: koklin@ioc.ac.ru (*for correspondence*).

**V.I. Bogdan** — Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-9716-1748. E-mail: vibogdan@gmail.com

---

Aldol condensation of acetone on strontium stannate is studied at a temperature of 250–400 °C and a pressure of 2.5 and 12.5 MPa. The main reaction products are mesityl oxide and isophorone. It is shown that the SrSnO<sub>3</sub> catalyst is stable under supercritical conditions and its productivity with respect to mesityl oxide isomers at 350 °C and 12.5 MPa equals 9 g · h<sup>-1</sup> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, which is higher than in the gas phase.

**Key words:** acetone, aldol condensation, strontium stannate, SrSnO<sub>3</sub>, supercritical conditions.

---

## ACKNOWLEDGMENTS

Electron microscopy characterization was performed in the Department of Structural Studies of Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow.

## REFERENCES

1. Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardana Rao J. // J. Mol. Catal. 1989. Vol. 54. No 1. P. 9.
  2. Di Cosimo J.I., Apesteguía C.R. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. Vol. 130. No 1–2. P. 177.
  3. Zamora M., López T., Gómez R., Asomoza M., Meléndrez R. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252. No 3. P. 828.
  4. Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S. // Russ. Chem. Rev. 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337.
  5. Chen D., Ye J. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. No 18. P. 4585.
-