

УДК 544.47

УТИЛИЗАЦИЯ АЦЕТОНА – ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА КУМОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА – АЛЬДОЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ BaSnO_3 [§]

© 2022 г. Т. В. Богдан^{1,2,*}, П. А. Красников², А. В. Смирнов^{1,2}, А. Е. Коклин¹, Н. В. Машенко¹, В. И. Богдан^{1,2}

Поступило 08.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принято к публикации 21.09.2022 г.

Проведена альдольно-кетоновая конденсация ацетона в сверхкритических условиях – при температуре 300–400°C и давлении 11.0 МПа – на катализаторах BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750, полученных прокаливанием $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при 450°C и 750°C соответственно. Показано, что проведение реакции в данных условиях позволяет преодолеть проблему дезактивации катализатора продуктами уплотнения и получать ценные химические вещества с высокой селективностью. При 300°C оба катализатора обладают селективностью 85–87% по изомерным окисям мезитила (продукты C_6). При 400°C на катализаторе BaSnO_3 -450 происходит значительное изменение селективности от C_6 к C_9 (форонам). Данные РФА и ПЭМ указывают на полифазность образцов: станнаты бария, карбонат бария, оксид олова. Установлено, что *in situ* происходит перестройка структуры катализаторов, что в значительной степени влияет на их каталитические свойства и наиболее выражено для BaSnO_3 -450.

Ключевые слова: ацетон, альдольная конденсация, станнат бария, сверхкритические условия, ДСК, РФА, ПЭМ

DOI: 10.31857/S2686953522600489

ВВЕДЕНИЕ

Ацетон является стехиометрическим побочным продуктом кумольного метода получения фенола. Проводя реакцию самоконденсации ацетона (рис. 1), мы можем получить ценные для промышленности вещества: окиси мезитила и изомеризаты, которые являются продуктами конденсации двух молекул ацетона (продукты C_6), а также форон и изофороны, которые образуются в результате конденсации трех молекул ацетона (продукты C_9). В классическом варианте альдольно-кетоновая конденсация ацетона идет в при-

сутствии значительных количеств гомогенных катализаторов – щелочных растворов NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1]. Реализация процесса в таком варианте создает большие экологические проблемы, связанные с утилизацией отработанных щелочных растворов. Развитие современной химической промышленности направлено на создание экологически чистых эффективных гетерогенно-каталитических процессов. В качестве альтернативного и более экологически безопасного процесса для реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона также используют гетерогенные катализаторы: оксид магния и смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr [1]. Недостатком таких катализаторов является их быстрая дезактивация.

В настоящее время одним из подходов к решению проблемы закоксовывания гетерогенного катализатора является использование сверхкритических флюидов как в качестве реагентов, так и в качестве среды проведения реакции [2]. Критические параметры ацетона ($T_{\text{кр}} = 235.5^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7$ МПа) и продукта его конденсации – окиси мезитила ($T_{\text{кр}} = 249^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 4.7$ МПа) – при умеренных конверсиях позволяют рассматривать нахождение всей каталитической системы в сверхкритических условиях (300–400°C и 11.0 МПа). Ранее мы в работах [3–6] провели конденсацию

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: chemist2014@yandex.ru

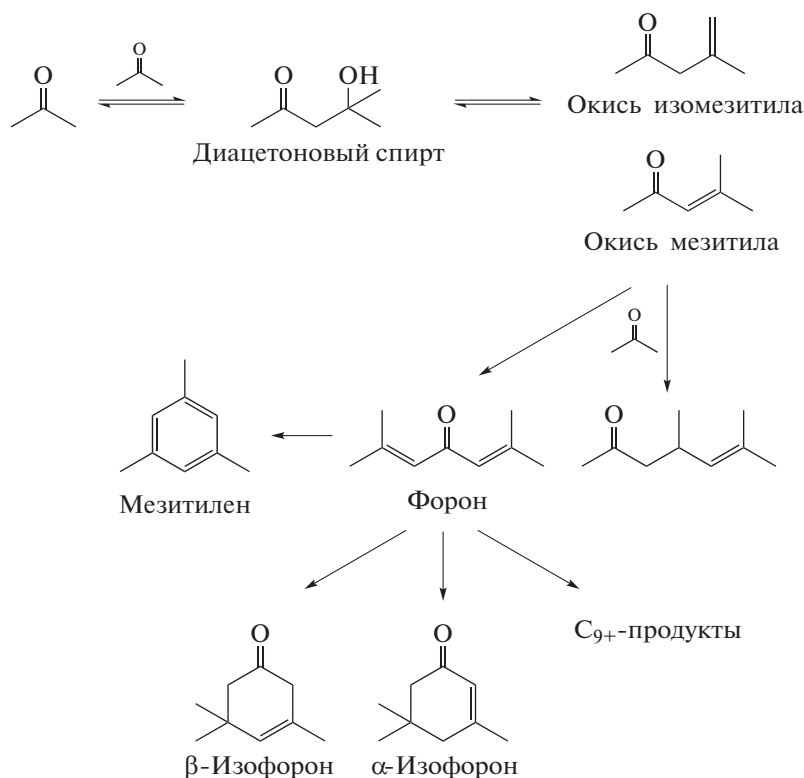


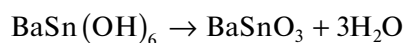
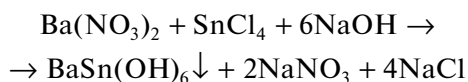
Рис. 1. Схема конденсации ацетона. Продукты C₆: окиси мезитила и изомезитила. Продукты C₉: мезитилен, форон и изофороны. Продукты C₉₊: соединения с числом атомов углерода более 9, в том числе кислородсодержащие.

ацетона на твердоосновных катализаторах – станнатах магния, кальция и стронция. Катализаторы показали высокую активность и стабильную работу при проведении реакции в сверхкритическом состоянии реагента, по сравнению с газовой фазой [3, 4].

В настоящей работе реакция альдольно-кросс-конденсации ацетона проведена при температуре 300–400°C и давлении 11.0 МПа с использованием станната бария BaSnO₃ в качестве твердоосновного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализатора BaSnO₃. Методика синтеза образцов BaSnO₃ аналогична описанной ранее для синтеза станната стронция [3]. Образцы катализатора BaSnO₃ синтезировали по следующей схеме:



На первом этапе был получен гексагидроксид станната бария путем добавления гидроксида натрия к эквимолярным количествам солей олова и

бария. Полученный осадок BaSn(OH)₆ сушили на воздухе при 120°C в течение 8 ч. На второй стадии для получения метастанната бария образец BaSn(OH)₆ прокачивали в муфельной печи на воздухе при температурах 450 и 750°C в течение 4 ч. Полученные образцы далее обозначены как BaSnO₃-450 и BaSnO₃-750.

Каталитический эксперимент. Каталитический эксперимент был проведен в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали (внутренний диаметр 4 мм). Схема каталитической установки приведена на рис. 2. Катализатор массой 0.20 г (размер частиц 0.14–0.25 мм) помещали в центр реактора, оставшийся объем заполняли кварцевым песком. Скорость подачи ацетона составляла 0.25 мл мин⁻¹, что соответствует 59 г ч⁻¹ г⁻¹_{кат}. Нагрев реактора осуществляли в токе ацетона. Продукты реакции собирали в ловушке (пробы отбирали каждые 30 мин), и далее анализировали на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000 (Россия) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS (США). Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Thermo Focus GC DSQ II (США) с капиллярной колонкой Thermo TR-5MS.

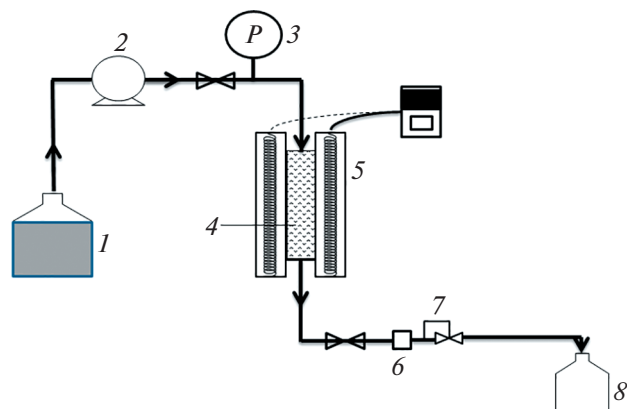


Рис. 2. Схема каталитической установки: емкость с ацетоном (1), насос (2), манометр (3), реактор (4), печь (5), фильтр (6), клапан обратного давления (7), ловушка (8).

Исследование структуры катализаторов. Анализ исходного гексагидроксидантата бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ проводили методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG. Регистрацию кривых проводили со скоростью нагревания 10 град мин^{-1} в режиме непрерывного линейного нагрева.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость вращения гониометра 2 град мин^{-1} , диапазон съемки по 2θ от 10° до 70°).

Таблица 1. Результаты каталитического эксперимента для катализаторов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750

Время, мин	Условия	Конверсия, %	Селективность, %		
			C_6^a	C_9^b	C_{9+}^c
BaSnO_3-450					
60	300°C	12	87	5	8
90	11 МПа	11	85	5	10
120		10	85	5	10
60	400°C	46	37	36	27
90	11 МПа	45	42	37	21
120		42	48	35	17
BaSnO_3-750					
60	300°C	7	87	5	8
90	11 МПа	5	85	4	11
120		5	85	4	11
60	400°C	34	62	27	11
90	11 МПа	25	77	17	6
120		20	77	16	7

^a Продукты конденсации двух молекул ацетона: окись мезитила и изомеризитила. ^b Продукты конденсации трех молекул ацетона: α - и β -изофороны, форон, мезитилен. ^c Продукты с числом атомов углерода более 9, в том числе кислородсодержащие.

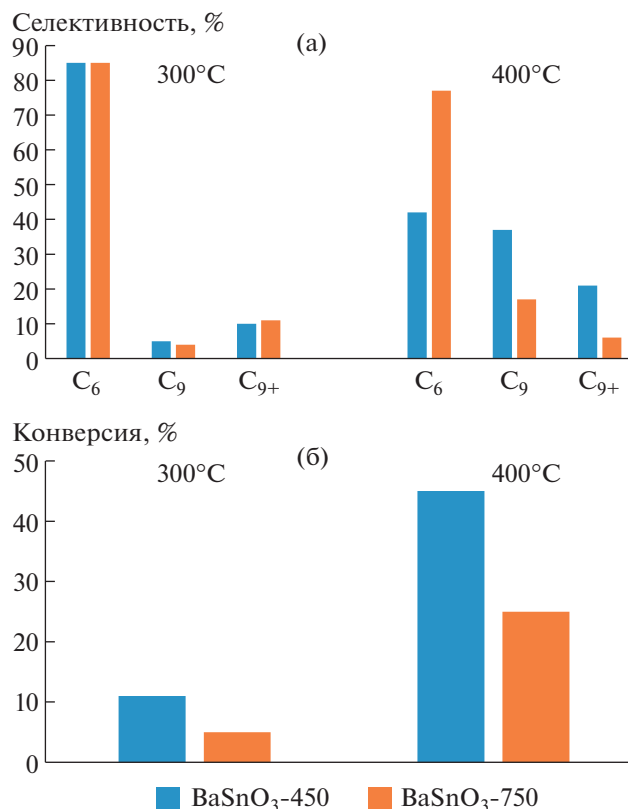


Рис. 3. Селективность (а) и конверсия (б) реакции альдольной конденсации ацетона на катализаторах BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 при 300 и 400°C и давлении 11.0 МПа, время реакции 90 мин.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения проводили на электронном микроскопе JEOL-2100F (Япония) в режимах светлого и темного полей при ускоряющем напряжении 200 кВ. Определение фазового состава катализатора проводили путем анализа данных ПЭМ, полученных в режиме дифракции и сопоставлением их со справочными данными [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что конверсия ацетона для образца BaSnO_3 -450 выше, чем для BaSnO_3 -750, при этом за время наблюдения конверсия незначительно уменьшается (табл. 1). При 300°C на BaSnO_3 -450 конверсия составляет 10–12%, тогда как на BaSnO_3 -750 – порядка 5–8%. При 400°C конверсия возрастает до 46% на BaSnO_3 -450 и до 34% на BaSnO_3 -750.

Для наглядности на рис. 3 представлены данные сравнения по селективности и конверсии ацетона на разных катализаторах при разных температурах для времени реакции 90 мин. Для образцов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 селективность по изомерным окисям мезитила достигает 87%

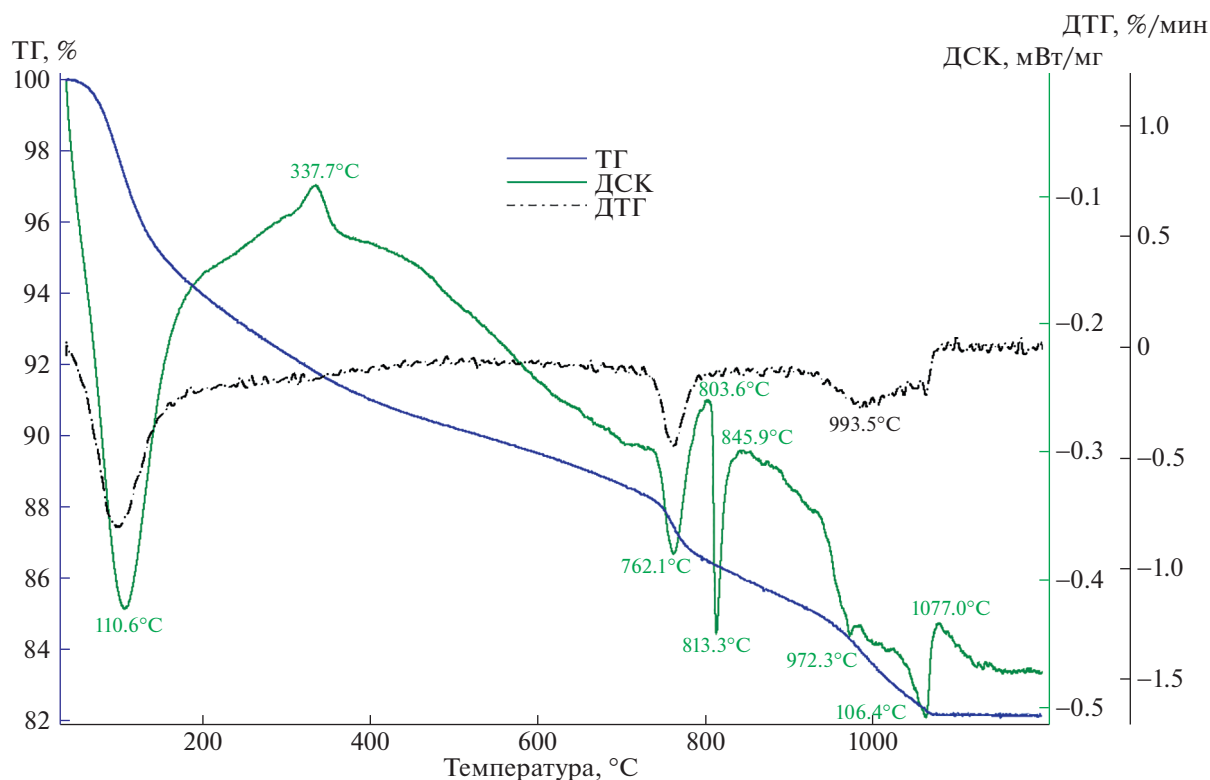


Рис. 4. Данные термического анализа синтезированного $\text{BaSn}(\text{OH})_6$.

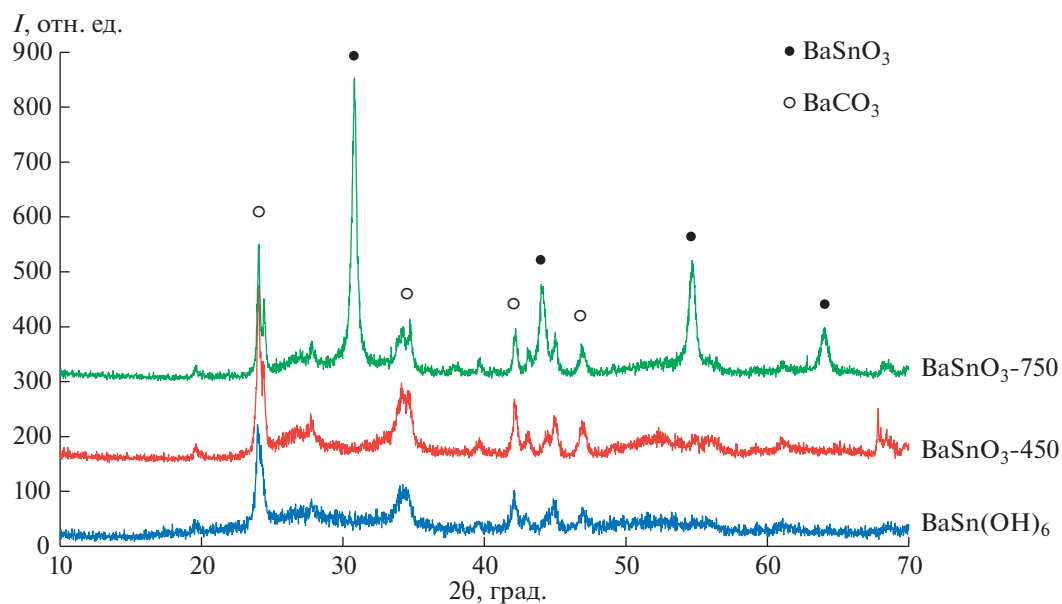


Рис. 5. Дифрактограммы синтезированного образца гексагидроксидантата бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ и катализаторов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 до реакции.

при 300°C. При 400°C селективность по окиси мезитила для BaSnO_3 -750 снижается до 77% с увеличением селективности по форонам до 17%. При 400°C для BaSnO_3 -450 заметно растет селектив-

ность по форонам – до 36%, и падает селективность по окисям мезитила.

Активность станната бария сопоставима с активностью ранее исследованного станната строн-

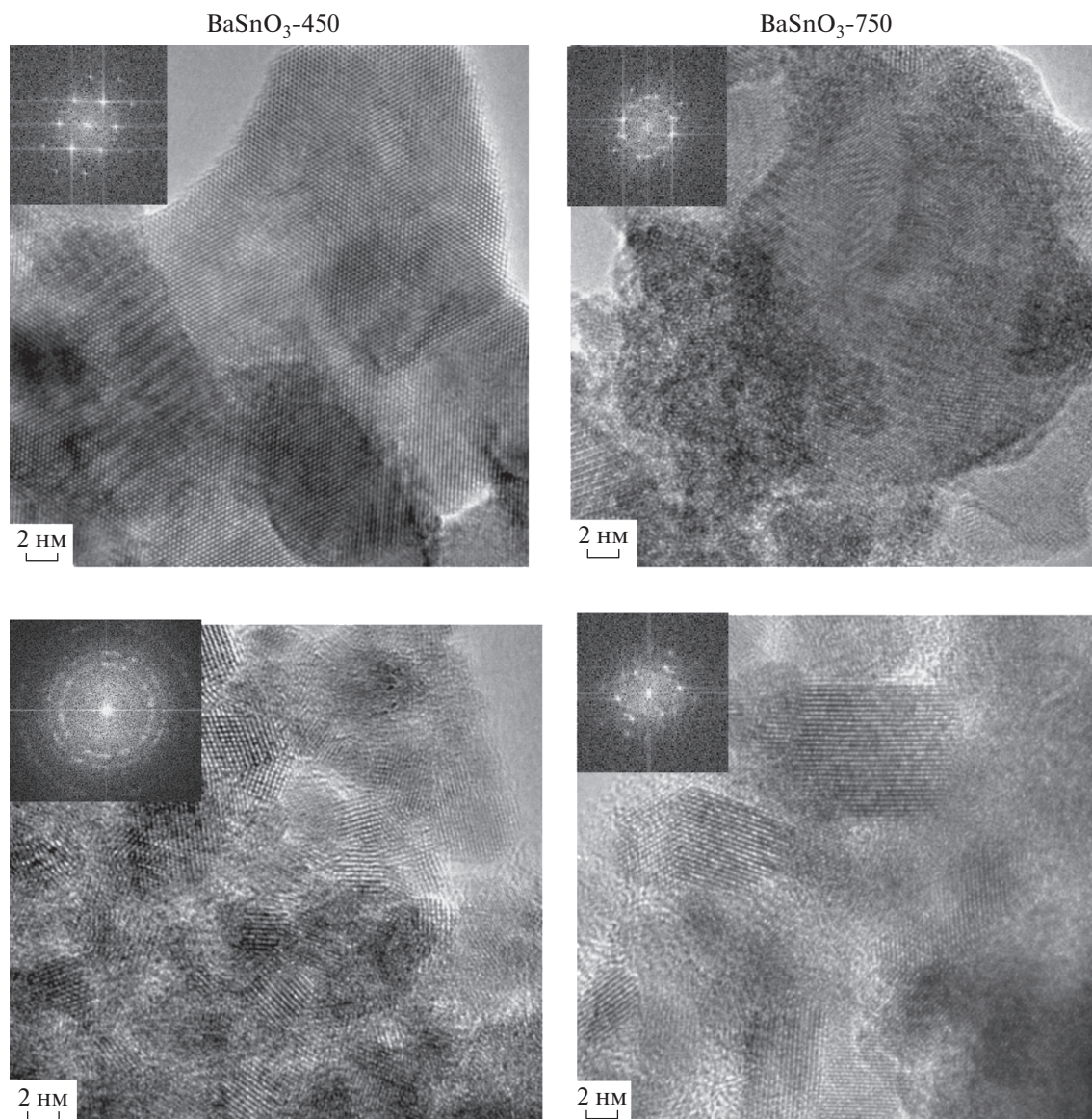


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения поверхности образцов $\text{BaSnO}_3\text{-450}$ и $\text{BaSnO}_3\text{-750}$: до реакции (вверху), после реакции (внизу). На вставках показаны изображения, полученные в режиме дифракции.

ция [3] и существенно превосходит результаты, представленные в литературе. Так, при использовании одних из наиболее активных катализаторов — смешанных оксидных систем Mg-Al — удалось достичь конверсии ацетона 58–78%, однако скорость подачи ацетона была невысока — $1.2 \text{ г ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$, а основным продуктом конденсации был изофурон [8]. Каталитические результаты для станната бария в настоящей работе получены при скорости подачи ацетона $59 \text{ г ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$.

Синтезированный $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ был охарактеризован термическими методами анализа (рис. 4). Первый пик при 110°C обусловлен потерей воды в ходе дегидратации образца. Постепенное образо-

вание метастанната бария из гидроксиданната $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ происходит до температуры 802°C . При температуре 813°C происходит твердотельный фазовый переход: метастаннат бария BaSnO_3 переходит в ортостаннат Ba_2SnO_4 с выделением фазы SnO_2 . Таким образом, в условиях приготовления катализатора при 750°C кристаллическая фаза метастанната бария может образоваться, а при 450°C — полностью сформироваться не может.

Рентгенофазовый анализ (рис. 5) для исходного $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ и синтезированных образцов $\text{BaSnO}_3\text{-450}$ и $\text{BaSnO}_3\text{-750}$ согласуется с данными термического анализа. Для образца $\text{BaSnO}_3\text{-750}$

установлено наличие кристаллической фазы метастанната бария, имеющего структуру перовскита. Для образца BaSnO_3 -450 кристаллическая фаза метастанната в объеме образца не сформировалась. Установлено, что во всех образцах присутствует фаза карбоната бария.

Уточнение фазового состава катализатора проводили методом ПЭМ высокого разрешения. Микрофотографии поверхности образцов BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750 до и после реакции приведены на рис. 6. Несмотря на то что кристаллическая фаза метастанната бария в объеме при 450°C не образуется (см. рис. 5), анализ данных ПЭМ, полученных в режиме дифракции, для кристаллитов на поверхности образца BaSnO_3 -450 показали присутствие фазы BaSnO_3 структурного типа перовскита. Для образца BaSnO_3 -750, где в объеме уже сформировалась кристаллическая фаза типа перовскита (см. данные РФА, рис. 5), данные ПЭМ показали наличие на поверхности, помимо BaSnO_3 , кристаллитов Ba_2SnO_4 и оксида олова SnO_2 , которые являются результатом разложения метастанната бария BaSnO_3 . Микрофотографии поверхности катализаторов после реакции показывают изменение поверхностной структуры катализаторов и уменьшение размеров кристаллитов (рис. 6).

ВЫВОДЫ

Станнаты бария BaSnO_3 -450 и BaSnO_3 -750, полученные прокаливанием гексагидроксидстанната бария $\text{BaSn}(\text{OH})_6$ при 450 и 750°C соответственно, оказались активными гетерогенными катализаторами альдольно-кетоновой конденсации ацетона в сверхкритических условиях (300 – 400°C , 11.0 МПа). Проведение реакции в условиях, превышающих аддитивные критические параметры ацетона и основного продукта – окиси мезитила, обеспечило стабильную конверсию ацетона. При прочих равных условиях катализатор BaSnO_3 -450 проявляет наибольшую активность, двукратно превышающую для катализатора BaSnO_3 -750. Увеличение температуры реакции от 300 до 400°C приводит к четырехкратному увеличению активности катализаторов. При этом катализатор BaSnO_3 -750 обладает высокой селективностью по изомерным окисям мезитила 77 – 87% . Увеличение температуры реакции от 300 до 400°C на катализаторе BaSnO_3 -450 приводит к значительному изменению селективности от C_6 (окиси мезитила) к C_9 (форонам) и C_{9+} . Дифракционные данные (РФА, ПЭМ) указывают на полифазность образцов: станнаты бария, карбонат бария, оксид олова. Установлено, что в процессе реакции происходит перестройка структуры катализаторов. Изменение фазового состава катализаторов *in situ*

реакции конденсации наиболее выражено для BaSnO_3 -450, по сравнению с BaSnO_3 -750, что в значительной степени и отражается на каталитических свойствах этих станнатов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны С.В. Савилову, С.В. Максимо-ву (химический факультет МГУ) за проведение исследований катализаторов методами ТГ-ДТГ-ДСК, ПЭМ высокого разрешения, выполненные в центре коллективного пользования Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова “Нанохимия и наноматериалы”, действующем в рамках Программы развития МГУ, а также Т.В. Филипповой (химический факультет МГУ) за проведение исследований образцов методом РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salvapati G.S., Ramanamurty K.V., Janardanarao M.* // J. Mol. Catal. 1989. V. 54. № 1. P. 9–30. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(89\)80134-8](https://doi.org/10.1016/0304-5102(89)80134-8)
2. *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., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононович Ю.Н., Лажко 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., Покусаева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибирьев А.М., Шалыгин А.С.* // Усп. хим. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337–1427. <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
3. *Вешицкий Г.А., Смирнов А.В., Мащенко Н.В., Коклин А.Е., Богдан В.И.* // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 57–62. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.2.007>
4. *Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Глухов Л.М., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 3. С. 488–490. <https://www.elibrary.ru/yhppvh>
5. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 9. С. 1930–1939.
6. *Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мащенко Н.В., Богдан В.И.* // Журн. физ. хим. 2022. Т. 96. № 11. С. 1569–1577.
7. ISDD 2018. The Powder Diffraction File. International Centre for Diffraction Data, 2018.
8. *Ma C., Liu G., Wang Z., Li Y., Zheng J., Zhang W., Jia M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. P. 149–156. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0055-8>

UTILIZATION OF ACETONE – A BY-PRODUCT OF CUMENE PRODUCTION OF PHENOL – BY ALDOL CONDENSATION ON BaSnO₃ CATALYST

T. V. Bogdan^{a,b,#}, P. A. Krasnikov^b, A. V. Smirnov^{a,b}, A. E. Koklin^a,
N. V. Mashchenko^a, and V. I. Bogdan^{a,b}

^a*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b*Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: chemist2014@yandex.ru*

Condensation of acetone in supercritical conditions at 300–400°C and 11.0 MPa was carried out on BaSnO₃-450 and BaSnO₃-750 catalysts obtained by calcination of BaSn(OH)₆ at 450 and 750°C respectively. It was shown that the reaction at these conditions allows to overcome the problem of catalyst deactivation by coke and obtain valuable chemicals with high selectivity. At 300°C both catalysts have selectivity 85–87% for mesityl isomeric oxides (C₆ products). At 400°C on BaSnO₃-450 catalyst there is a significant change in selectivity from C₆ to C₉ (phorones). XRD and TEM data indicate polyphase samples: barium stannates, barium carbonate, tin oxide. It was found that *in situ* rearrangement of the catalysts structure occurs, which greatly affects their catalytic properties and is most pronounced for BaSnO₃-450.

Keywords: acetone, aldol condensation, barium stannate, supercritical conditions, TG-DSC, XRD, TEM