

АЛЬДОЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ФУРФУРОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНЕСЕННЫХ Na–MgAl-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2024 г. Н. В. Точилин^{1,*}, Ю. Е. Галеева¹, Е. А. Ардакова¹,
Н. А. Виноградов^{1,2,3}, А. А. Пимерзин^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³ООО «Газпромнефть — Промышленные инновации», Санкт-Петербург, 197350 Россия

*E-mail: to4ilin.nickolai@yandex.ru

Поступила в редакцию 10 сентября 2024 г.

После доработки 08 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Синтезированы Na–MgAl-катализаторы с мольным соотношением MgO : γ -Al₂O₃ в диапазоне 0.15–0.68. Полученные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгено-флуоресцентного анализа, термопрограммируемой десорбции CO₂. Каталитические свойства исследованы в альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона при температурах 30–120°C, мольном соотношении фурфурол : циклогексанон 1.25 : 1. Установлено, что катализатор с соотношением MgO : Al₂O₃ = 0.25 наиболее активен среди исследованных образцов, что объясняется оптимальным соотношением основных активных центров на поверхности материала.

Ключевые слова: альдольная конденсация, фурфурол, циклогексанон, Na–MgAl-катализаторы, оксид алюминия, нитрат магния

DOI: 10.31857/S0028242124050069, EDN: MUREJG

Широкое применение ископаемых топлив привело ко многим неблагоприятным воздействиям на окружающую среду, поэтому все большее внимание исследователей сосредоточено на разработке процессов с применением возобновляемых ресурсов, что, помимо снижения негативного влияния на экологию, позволит сохранить традиционные источники сырья. В последние годы большое внимание уделяется разработке методов использования возобновляемого сырья растительного происхождения для получения ценных химических продуктов. В этом отношении перспективны синтезы на основе фурфурола, который может быть легко получен из такого биосырья, как целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин [1].

Реакции превращения фурфурола положены в основу получения широкого спектра химиче-

ских продуктов [2, 3], например высокооктановых присадок к бензинам [4]. Углеродное число соединений в материалах на основе биомассы обычно равно C₅–C₆, что намного ниже, чем требования к углеродному числу дизельного топлива и авиационного керосина. Следовательно, для увеличения потребительской ценности необходимо увеличить углеродную цепочку соединений, полученных из биомассы [5]. Наиболее изученными реакциями роста углеродной цепи являются альдольная конденсация, алкилирование, реакция Дильса–Альдера и другие.

Альдольная конденсация фурфурола и ацетона с последующим гидрированием приводит к получению жидких алканов, используемых в качестве топлива [6]. Преимущество данного процесса относительно других реакций увеличения углеродной цепи в том, что соединения,

получаемые из биомассы, каталитически превращаются в возобновляемое топливо в мягких условиях, с температурой реакции менее 180°C. В реакции альдольной конденсации новые связи C–C образуются за счет уменьшения отношения O/C [2, 5]. Получаемые вещества могут применяться в качестве реактивных топлив, а также как компоненты дизельных топлив после гидродеоксигенации продуктов реакции. Также методом альдольной конденсации производят ряд фурфурол-ацетоновых смол [7].

Реакция альдольной конденсации проводится в присутствии кислотных и основных катализаторов. При использовании гомогенных кислотных катализаторов обеспечивается низкая конверсия исходных реагентов, а гомогенные основные катализаторы, то есть щелочные растворы, характеризуются высокой активностью, однако существует сложность выделения щелочей из реакционной массы. Гетерогенные катализаторы, находящиеся в твердой фазе, не образуют стоков и их легче отделить от жидких продуктов процесса [8].

Катализаторы, получаемые из слоистых двойных гидроксидов, характеризуются умеренной основностью и возможностью варьирования кислотно-основных свойств изменением катионного и анионного состава. Метод соосаждения, традиционно используемый для синтеза слоистых двойных гидроксидов, многостадийный, длительный и приводящий к большому количеству промывных вод, требующих утилизации, что ограничивает их применение в промышленности [9].

В настоящее время в качестве гетерогенных катализаторов для альдольных конденсаций применяют оксиды MgO, CaO, ZnO, смешанные оксиды MgO–ZrO₂, MgO–TiO₂ [6]. Во многих работах упоминается также перспективность таких слоистых двойных гидроксидов (анионные глины или гидротальцитоподобные материалы), активных в реакции альдольной конденсации фурфурола и кетона, в частности ацетона [10]. Альтернативный способ получения катализаторов — метод пропитки носителя по влагоемкости, однако на сегодняшний день свойства таких нанесенных катализаторов, как MgAl-катализаторы, не изучены.

Цель работы — исследование каталитических свойств нанесенных Na–MgAl-катализаторов в реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексанона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучались катализаторы, приготовленные методом пропитки γ -Al₂O₃ (Alumac 3, Alumac Construct) со средней длиной экструдата 5 мм, диаметром 1.11 мм, насыпной плотностью 0.541 г/см³, удельной площадью поверхности 310 м²/г, объемом пор 0.877 см³/г и диаметром пор 6.319 нм водным раствором Mg(NO₃)₂ (≥98%, АО “ВЕКТОН”) с последующим модифицированием водным раствором NaOH (≥98%, ООО “Реактив”).

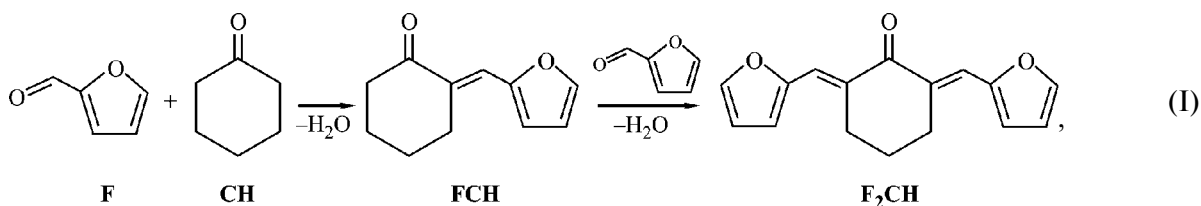
Синтез вели по следующей схеме: пропитка гранул Al₂O₃ водным раствором Mg(NO₃)₂ по влагоемкости под вакуумом → сушка при 120°C (2ч) →

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики Na–MgAl-катализаторов

Образец	Содержание MgO, мас.%	Содержание Al ₂ O ₃ , мас.%	Содержание NaOH, мас.%	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, см ³ /г	Удельная площадь поверхности, м ² /г
Al ₂ O ₃	0.0	0.0	4.0	10.9	0.819	300
Na–Al	0.0	96.1	4.0	9.2	0.644	280
Na–MgAl-0.15	5.3	90.8	3.9	10.6	0.688	260
Na–MgAl-0.18	6.3	89.9	3.8	10.0	0.701	280
Na–MgAl-0.25	8.4	87.7	3.9	9.5	0.615	259
Na–MgAl-0.30	10.0	86.1	3.9	9.7	0.606	250
Na–MgAl-0.40	12.9	83.3	3.8	9.2	0.575	251
Na–MgAl-0.50	15.8	80.4	3.8	8.6	0.599	280
Na–MgAl-0.68	20.1	76.1	3.8	10.0	0.701	281

→ прокаливание при 450°C (10 ч) → погружение образца в 5%-ный раствор NaOH в дистиллированной воде, полученной на аппарате ДЭ-4-2М, при перемешивании (10 мин) → сушка катализатора при 50°C (2 ч). Получали катализаторы с различным соотношением MgO : Al₂O₃ (табл. 1), после чего гранулы измельчали для получения фракции 0.25–0.50 мм, которую использовали в каталитических испытаниях.

Исследования вели в стеклянном реакторе, оснащенном магнитной мешалкой, обратным холодильником и рубашкой для поддержания температуры в процессе альдольной конденсации фурфурола ($\geq 99.5\%$, ООО “Реактив”) и циклогексанона ($\geq 99\%$, АО “ЭКОС-1”) (уравнение I):

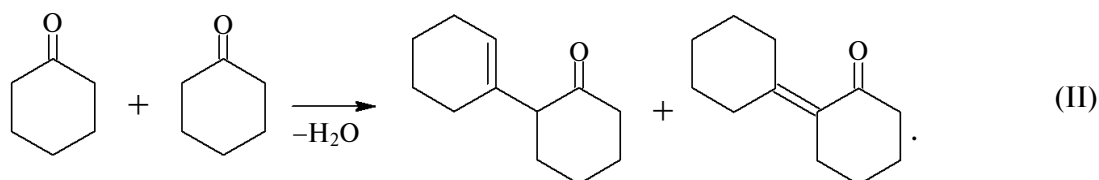


где F — фурфурол, CH — циклогексанон, FCH — 2-(2-фурфуриден)циклогексан-1-он, F₂CH — 2,6-(дифурфуриден)циклогексанон.

В качестве теплоносителя использовали полиметилсилоксан (ПМС-20, ООО “Реактив”). Реакционную смесь в мольном соотношении фурфурол : циклогексанон = 1.25 нагревали в реакторе до температуры 90°C при перемешива-

нии, затем добавляли 1 г фракции катализатора 0.25–0.50 мм. Для определения кинетических параметров процесса реакцию вели при температурах 30, 60, 90 и 120°C и мольном соотношении фурфурол : циклогексанон = 10.

Кроме целевых реакций процесса протекает и побочная автоконденсация циклогексанона (II):



Идентификацию продуктов выполняли на газовом хроматографе с квадрупольным масс-детектором Shimadzu GCMS-QP2010 (Япония), снабженном неполярной колонкой Agilent DB-Petro (100 м × 0.25 мм × 0.5 мкм), неподвижная фаза — диметилполисилоксан. Температура испарителя 250°C, температура детектора — 200°C; температурная программа: изотерма 10 мин при 140°C, затем нагрев со скоростью 5°C/мин до 290°C с последующей выдержкой 20 мин (изотерма). Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость — 30 см/с.

Состав жидких продуктов в образцах, отбираемых каждые 30 мин, определяли на газовом хроматографе Кристаллюкс-4000М (ЗАО СКБ “Хроматэк”), снабженном пламенно ионизационным детектором и неполярной колонкой

OV-101 (30 м × 0.5 мм × 0.5 мкм); неподвижная фаза — диметилполисилоксан. Условия анализа: температура детектора 250°C, температура испарителя 250°C; температурная программа: изотерма 2 мин при 110°C, затем нагрев со скоростью 5°C/мин до 250°C. Расход газа-носителя (гелия) 3 мл/мин, линейная скорость — 30 см/с. В качестве внутреннего стандарта использовали толуол. Погрешность метода не превышает 5%. По результатам эксперимента были определены параметры каталитических реакций, в том числе: конверсии исходных реагентов, порядок реакции, константы скорости и энергии активации.

Порядок реакции определяли интегральным графическим методом с построением зависимостей для порядков 0, 1 и 2.

Константы скорости и энергию активации определяли дифференциальным методом Вант-Гоффа¹.

Текстурные характеристики носителей были определены методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantachrome Autosorb-1 (США). Удельная площадь поверхности определена по модели Брунауэра–Эммета–Теллера при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05–0.3$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы адсорбции с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды.

Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора EDX-800HS Shimadzu (Япония).

Основные свойства материалов изучали методом термопрограммируемой десорбции CO_2 с помощью анализатора хемосорбции АМІ-300 (Altamira Instruments, Китай). Исследование состояло из трех этапов. На первом этапе (подготовка) проводили удаление адсорбированной воды из пор при температуре 120°C в токе гелия в течение 2 ч (скорость нагрева 10 град мин^{-1}). На второй стадии проводили адсорбцию CO_2 из смеси 10 об. % CO_2 в гелии (скорость потока газа 30 см^3 мин^{-1}) при температуре 60°C (скорость подъема температуры 10 град мин^{-1}) в течение 60 мин, затем проводили удаление химически не связанного CO_2 при температуре 60°C в токе гелия в течение 60 мин. На третьей стадии осуществляли десорбцию CO_2 в токе гелия с подъемом температуры до 800°C (скорость подъема температуры 8 град мин^{-1}) и выдержкой в течение 45 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота синтезированных катализаторов (рис. 1) относятся к IV типу, типичному для мезопористых материалов. Петли гистерезиса типа H3 указывают на щелевидные поры, характерные для мезопористого Al_2O_3 . Текстурные

Таблица 2. Концентрации основных центров на образцах Na–MgAl-катализаторов по результатам термопрограммируемой десорбции CO_2

Образец	Низкотемпературные центры, ммоль/г	Высокотемпературные центры, ммоль/г	Суммарная концентрация основных центров, ммоль/г
Na–Al	451	0	451
Na–MgAl-0.15	429	210	639
Na–MgAl-0.18	442	215	658
Na–MgAl-0.25	435	250	685
Na–MgAl-0.30	391	143	535
Na–MgAl-0.40	351	128	480
Na–MgAl-0.50	328	119	447
Na–MgAl-0.68	308	70	378

свойства изучаемых образцов крайне близки (табл. 1).

Концентрация слабых (низкотемпературных) центров в диапазоне температур $50–500^\circ\text{C}$ максимальна при отсутствии MgO в составе катализатора, а концентрация сильных (высокотемпературных) центров в диапазоне температур $500–700^\circ\text{C}$, как и суммарная концентрация основных центров максимальна при соотношении $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.25$. Добавление MgO в состав катализатора приводит к увеличению силы активных центров за счет образования на поверхности Mg–Al–O -связей, характеризующихся большей основностью, по сравнению с чистым Al_2O_3 ; однако при увеличении соотношения количество активных центров уменьшается, вероятно по причине образования кластеров MgO на поверхности [11].

Конверсию исходных реагентов и селективность процесса определяли при температуре 90°C , так как при уменьшении температуры значительно снижается активность катализаторов, а при ее увеличении в продуктах реакции практически отсутствует 2-(2-фурфурилен)циклогексан-1-он.

Наибольшую активность в реакции альдольной конденсации фурфуrolа и циклогексана проявляет катализатор с соотношением

¹ Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лукин В. В. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / М.: Издательство “Экзамен”. 2005. С. 281–283.

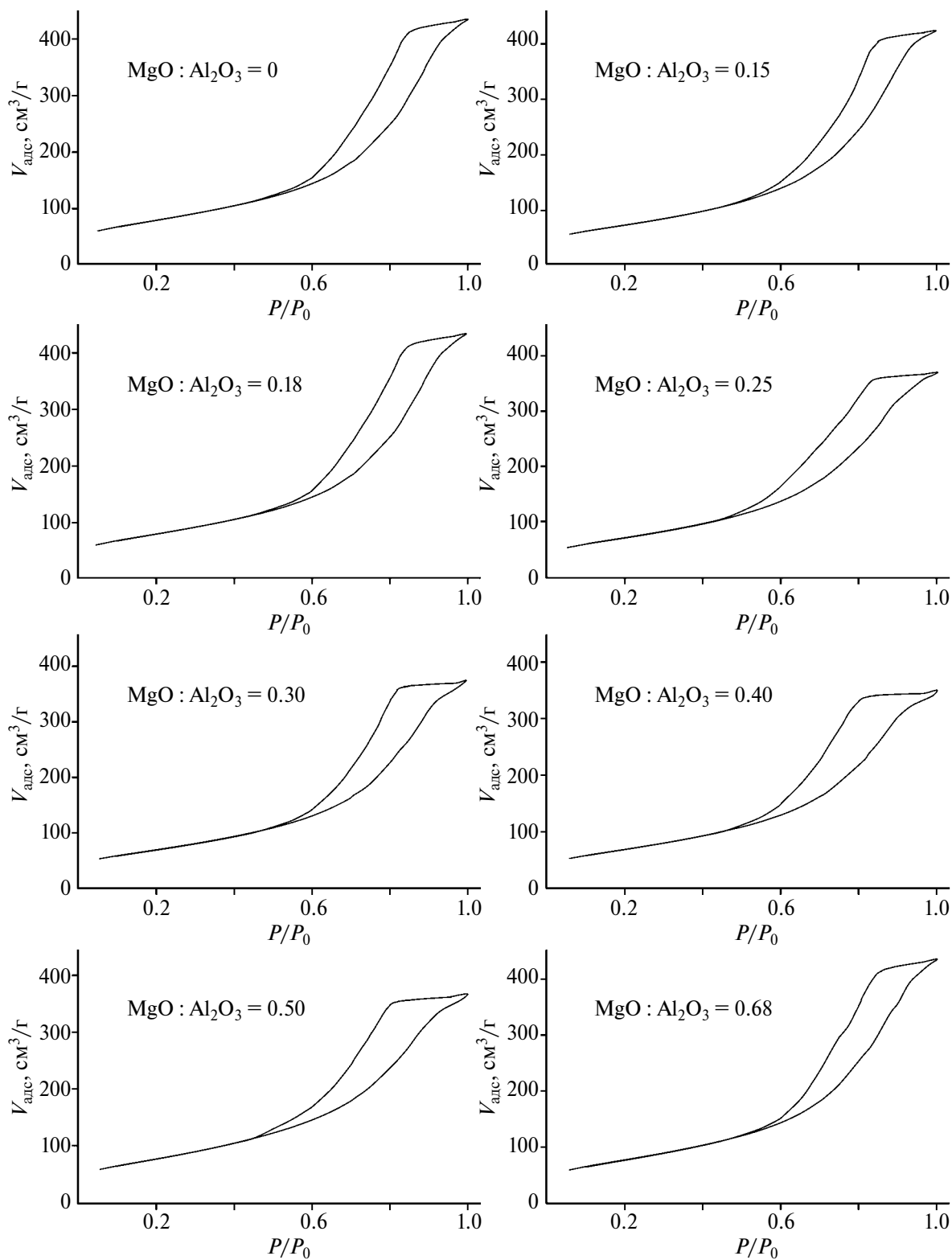


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на MgAl-катализаторов.

MgO : Al₂O₃ = 0.25, что коррелирует с результатами термопрограммируемой десорбции CO₂. Введение MgO в состав образцов приводит к увеличению концентрации высокотемпературных основных центров, отсутствующих у Na–Al-ката-

лизатора. Таким образом, наибольшей активностью обладает образец, имеющий оптимальное соотношение низкотемпературных и высокотемпературных центров.

Конверсия фурфурола в присутствии образца с соотношением MgO : Al₂O₃ = 0.25 достигает 69.0%, а циклогексанола — 52.5%. Суммарная селективность процесса незначительно возрастает с увеличением содержания MgO (от 72 до 78%). Селективность по 2,6-(дифурфуриден)циклогексанону изменяется в пределах 50.1–59.0%, что значительно выше, чем при использовании смешанных Mg/Al-оксидов, описанных в [12]. Реакция протекает по второму порядку. Энергия активации согласуется с данными литературы (табл. 4) [5].

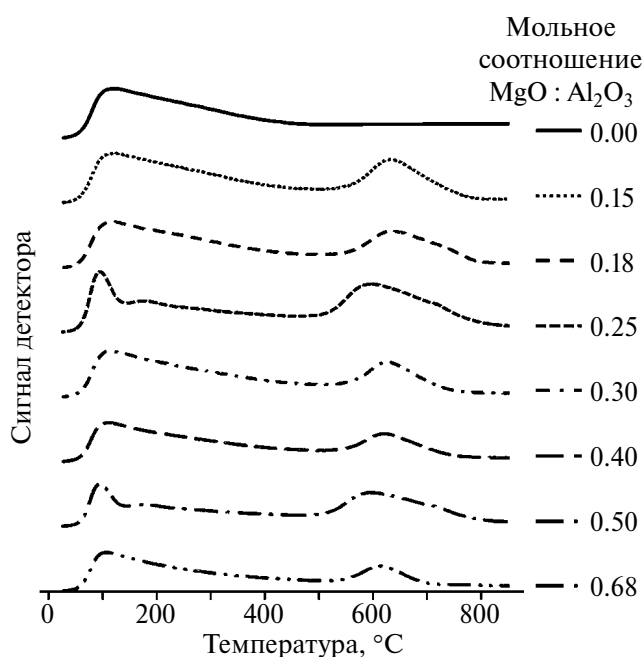


Рис. 2. Кривые термопрограммируемой десорбции CO₂ Na–MgAl-катализаторов.

Таблица 3. Конверсия фурфурола и циклогексанола в реакции альдольной конденсации при температуре 90°C. Селективность по целевым продуктам

Мольное соотношение MgO : Al ₂ O ₃ в Na–MgAl-катализаторах	Конверсия циклогексанола, %	Конверсия фурфурола, %	Селективность по F ₃ CH, %	Селективность по F ₂ CH, %	Суммарная селективность, %
0.00	25.9	31.1	18.0	53.5	71.5
0.15	39.1	57.8	14.2	57.3	71.5
0.18	45.0	53.5	22.5	49.8	72.3
0.25	52.5	69.0	16.4	58.2	74.6
0.30	46.8	53.0	24.9	50.1	75.0
0.40	40.1	51.8	18.0	57.8	75.8
0.50	39.9	50.3	19.3	59.0	78.3
0.68	39.6	48.5	21.2	56.7	77.9

Таблица 4. Кинетические параметры альдольной конденсации фурфурола и циклогексанола

Температура, °C	Константа скорости, л/(моль с)	Энергия активации, кДж/моль
30	0.036	41.7
60	0.088	
90	0.526	
120	1.374	

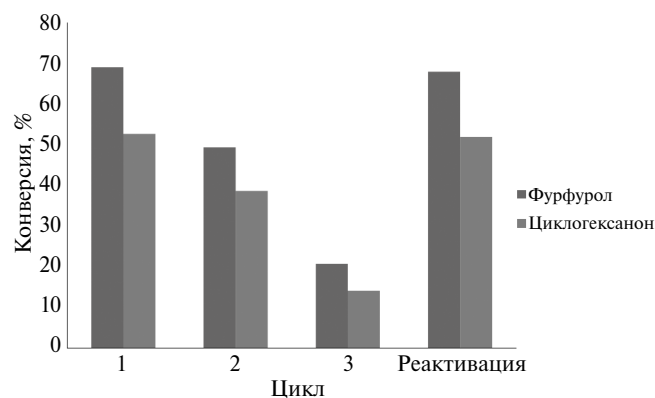


Рис. 3. Конверсия фурфурола и циклогексанола в реакции альдольной конденсации при температуре 90°C в трех каталитических циклах (1, 2 и 3) и после реактивации при использовании Na–MgAl-катализатора с мольным соотношением MgO : Al₂O₃ = 0.25.

С увеличением температуры процесса с 30 до 120°C константа скорости реакции возрастает с 0.036 до 1.374 л/(моль с). При температурах до 60°C реакция протекает в диффузионной области, а при дальнейшем повышении температуры — в кинетической. Основываясь на этом, можно сказать, что выбранная температура 90°C не только обеспечивает получение необходимого количества продуктов, но и соответствует кинетическим требованиям.

Изучена стабильность катализатора при его повторном использовании в исследуемой реакции, а также после его реактивации путем погружения в 5%-ный раствор NaOH в течение 10 мин при перемешивании и последующей сушки при 50°C (рис. 3). Активность катализатора снижается при повторном использовании, однако практически полностью восстанавливается после реактивации. Селективность процесса при этом сохраняется на уровне 70–74%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанесенные Na–MgAl-катализаторы проявляют значительную активность в реакции альдольной конденсации фурфурола и циклогексанола. При этом наиболее эффективным является образец с мольным соотношением $MgO : Al_2O_3 = 0.25$. Селективность процесса по целевым продуктам при использовании такого катализатора составляет 74.6%. Зависимость текстурных характеристик от количества MgO в синтезированных образцах выявлена не была.

Активность катализатора коррелирует с результатами термопрограммируемой десорбции CO_2 , а значит, напрямую зависит от концентрации основных центров на поверхности образцов. Добавление MgO в состав катализаторов приводит к образованию высокотемпературных основных центров, катализирующих реакцию. Таким образом, варьируя содержание MgO, подобран наиболее активный катализатор.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность компании ООО “НКЦ Лабтест” за выполненные исследования методом термопрограммируемой десорбции CO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Н. В. Точилин — синтез образцов катализаторов, проведение каталитических экспериментов, обработка результатов каталитических испытаний; Ю. Е. Галеева — обзор литературы, обобщение результатов исследований катализаторов физико-химическими методами, обработка результатов термопрограммируемой десорбции CO_2 ; Е. А. Ардакова — исследование образцов методом низкотемпературной адсорбции N_2 ; Н. А. Виноградов — исследование образцов катализаторов методами рентгенофлуоресцентного анализа; А. А. Пимерзин — постановка цели и задач исследования, подбор условий хроматографического анализа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Точилин Николай Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3757-9135>

Галеева Юлия Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7931-1802>

Ардакова Елизавета Андреевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7110-8393>

Виноградов Николай Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

Пимерзин Алексей Андреевич, к.х.н., доцент ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Deng F., Amarasekara A.* Catalytic upgrading of biomass derived furans // *Ind. Crops Prod.* 2021. V. 159. ID113055. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113055>
- Jian H., Qian Q., Shima L., Ke S.* Upgrading of biomass-derived furanic compounds into high-quality fuels involving aldol condensation strategy // *Fuel.* 2021. V. 12. № 306. ID121765. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121765>
- Сорокина К.Н., Таран О.П., Медведева Т.Б., Пармон В.Н.* Способ получения 5-гидроксиметилфурфурола и этанола из целлюлозы // Патент РФ № 2636004 (опубл. 2017).

4. *Ершов М.А., Григорьева Е.В., Гусева А.И., Виноградова Н.Я., Потанин Д.А., Дорохов В.С., Никольшин П.А., Овчинников К.А.* Обзор производных фурфурола в качестве перспективных октаноповышающих добавок к топливу // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 9. С. 1145–1155.
[*Ershov M.A., Grigor'eva E.V., Guseva A.I., Vinogradova N.Y., Potanin D.A., Dorokhov V.S., Nikul'shin P.A., Ovchinnikov K.A.* A review of furfural derivatives as promising octane boosters // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 9. P. 1402–1412. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090051>]
5. *Zhang X., Li Ya., Qian Ch., An L., Wang W., Li X, Shao X., Li Zh.* Research progress of catalysts for aldol condensation of biomass based compounds // RSC advances. 2023. V. 13. № 14. P. 9466–9478. <https://doi.org/10.1039/d3ra00906h>
6. *Lei A., Wei Z., Yin-shuang G., Ding-kai W., Kai-shuai L., Tian-tian G., Xing F., Xian-yong W.* Efficient synthesis of C15 fuel precursor by heterogeneously catalyzed aldol-condensation of furfural with cyclopentanone // RSC advances. 2019. V. 9. № 7. P. 3661–3668. <https://doi.org/10.1039/C8RA09517E>
7. *Полежаев А.В., Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянова И.А., Чуднов И.С., Бородулин А.С.* Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном // Энциклопедия инженера-химика. 2013. № 1. С. 36–43. EDN: QAGNHH
8. *Lin Yu., Huber G.* The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion // Energy Environ. Sci. 2009. № 2. P. 68–80. <https://doi.org/10.1039/B814955K>
9. *Stepanova L.N., Belskaya O.B.* Catalysts based on Mg(Li)Al – Layered double hydroxides for the reaction of aldol condensation of furfural with acetone // OGE. 2021. V. 2412. № 1. P. 17–18. <https://doi.org/10.1063/5.0075026>
10. *Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashtiani A., Kyselova V., Fila V., Paterova I., Wong K., Kubicka D.* Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone. // Sustain. Energy Fuels. 2023. № 7. P. 3060–3066. <https://doi.org/10.1039/D3SE00404J>
11. *Kikhtyanin O., Capek L., Smolakova L., Tisler Z., Kadlec D., Lhotka M., Diblikova P., Kubicka D.* Influence of Mg–Al mixed oxide compositions on their properties and performance in aldol condensation // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 45. P. 13411–13422. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03367>
12. *Kadlec D., Tisler Z., Velvarska R., Peliskova L., Akhmetzyanova U.* Comparison of the properties and catalytic activity of commercially and laboratory prepared Mg/Al mixed oxides in aldol condensation of cyclohexanone with furfural // React. Kinet. Catal. Lett. 2019. № 126. P. 219–235. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1497-7>