

И. И. Шаймухаметов, О. М. Лаврова

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА

Ключевые слова: Метилизобутилкетон, катализатор, бифункциональный катализатор, селективность.

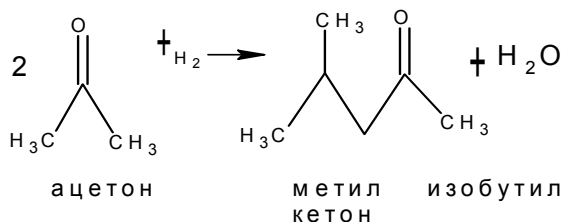
В данной статье мы исследовали активность и селективность катализаторов, используемые при получении метилизобутилкетона из ацетона одностадийным синтезом при температурном интервале от 373 до 573 К в газообразной фазе. Используемые катализаторы ( $MgO/SiO_2$ ,  $Pd-MgO/SiO_2$ ) образованы путем пропитки нитратами, а также палладия ( $Pd$ ), содержащего 1% примесей на основе магния ( $Pd/Mg-SiO_2$ ). А Синтез метилизобутилкетона из пропанола-2, осуществляемый в газообразной фазе, был изучен как альтернатива традиционной технологии получения метилизобутилкетона из ацетона. Бифункциональные катализаторы, состоящие из носителя кислотно-основного типа с нанесенным на него металлом на основе меди, способны функционировать при невысоких температурах и атмосферном давлении. Так, в процессе исследования, использование катализатора на основе  $Cu-Mg-Al$  обеспечило высокий выход целевого продукта метилизобутилкетона.

Keywords: Methyl isobutyl ketone(MIBK), catalyst, bifunctional catalysis, selectivity.

In this paper, we have examined the activity and selectivity of catalysts for the one-step, gas phase production of methyl isobutyl ketone(MIBK) from acetone over the temperature range 373-573K. The catalysts used were an impregnated  $MgO/SiO_2$ ,  $Pd-MgO/SiO_2$  formed from coimpregnation of the nitrates, and a  $Pd$  supported on a 1%  $Mg$  doped silica,  $Pd/Mg-SiO_2$ . A gas-phase process for methyl isobutyl ketone synthesis from 2-propanol in one-pot is studied as an alternative to the conventional technology for producing MIBK from acetone. Bifunctional copper/acid-base catalysts able to operate at mild temperatures and atmospheric pressure. It was found that a  $Cu-Mg-Al$  mixed oxide catalyst gives high MIBK yields.

## Введение

Метилизобутилкетон и ацетон являются алифатическими кетонами, производство которых распространено во всем мире. В частности, МИБК широко используется в качестве растворителя для винила, эпоксидной и акриловой смолы, для удаления парафинов из нефтяного топлива, в синтезе различных химикатов. Всемирный спрос [1,2] на метилизобутилкетон (МИБК) оценен в 300000 тонн ежегодно. На сегодняшний день, метилизобутилкетон в промышленности получают одностадийным синтезом из ацетона в жидкой фазе при низких температурах (393-433К) и высоких давлениях (1-10Мпа) в многотрубчатых реакторах. Химическая реакция для данного синтеза выглядит следующим образом.

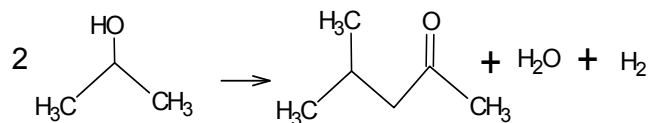


## Схема 1

Данная реакция содержит в себе несколько стадий: Альдольная конденсация ацетона с образованием диацетонового спирта; дегидратация диацетонового спирта до оксида мезитила; гидрирование по связи  $C=C$  оксида мезитила в ходе которого образуется метилизобутилкетон. По этой причине, многофункциональные катализаторы, такие как  $Pd$  или  $Pt$  на основе сульфированной смолы, обладающие функциями конденсации, дегидратации и гидрирования, широко используются в промышленности. Обе ре-

акции альдольной конденсации и дегидратации становятся обратимыми при температурном интервале от 393 до 433К, однако катализатор смещает равновесие в сторону образования оксида мезитила (МО) вследствие необратимого гидрирования до метилизобутилкетона. Реакция альдольной конденсации является на сегодняшний день важнейшим способом промышленного получения широкого диапазона соединений, включающих в себя растворители, смазочные материалы и поверхностно-активные вещества (ПАВ). При протекании таких реакций, в большинстве случаев, в роли катализатора используется гомогенные водные растворы щелочей, таких как  $NaOH$ ,  $Ca(OH)_2$ . Например, в качестве катализатора при получении метилизобутилкетона из ацетона используется водный раствор  $NaOH$ .

Множество попыток было предпринято в прямом синтезе кетона из спирта. В 1936 году крупнейшая американская химическая компания «DuPont» запатентовала одностадийный способ получения кетона из вторичных спиртов при действии катализатора на основе меди, причем выход получившегося метилизобутилкетона составлял 21% по массе при температуре 600-633К и давлении 100-700Кпа. Химическая реакция для данного синтеза выглядит следующим образом:



Данная реакция содержит в себе несколько стадий: 1) дегидрирование пропанола-2; 2) самоконденсация ацетона до  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного интермедиата оксида мезитила; 3) гидрирование по связи  $C=C$  оксида мезитила в ходе которого образуется метилизобутилкетон.

Прямой синтез метилизобутилкетона из пропанола-2 обладает рядом технических достоинств, таких как преодоление (недопущение) неблагоприятной термодинамики при синтезе метилизобутилкетона из ацетона, протекающий при низких температурах и высоком давлении. В данной статье мы продолжаем наши исследования в области синтеза метилизобутилкетона из пропанола-2 при действии бифункциональных катализаторов. Мы приготовили и охарактеризовали несколько катализаторов на основе меди с различным процентным содержанием последнего по массе и сравнили их каталитическую активность. Кроме того, мы исследовали эффект различных термодинамических параметров, таких как температура при которой протекает реакция и ее влияния на активность катализатора, стабильность и выход метилизобутилкетона. Мы также изучили влияние пропанола-2 и водорода с разными парциальными давлениями на общую кинетику реакции. Наша цель заключалась в выборе оптимального катализатора на основе меди и металла, действие которого привело бы к благоприятным условиям протекания синтеза и способствованию улучшенного выхода метилизобутилкетона. Результаты показывают, что незначительное содержание меди в катализаторе (Cu-Mg-Al), используемый при высоких температурах и при атмосферном давлении в газовой фазе, дает примерно такой же выход метилизобутилкетона, что и в промышленности из ацетона при высоких давлениях. Кроме того, выход метилизобутилкетона может быть улучшен путем повышения парциального давления пропанола-2.

### Экспериментальная часть

Катализаторы были приготовлены путем пропитки нитратов на основе магния, никеля и палладия. Удельная площадь поверхности кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) составляла  $331 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание палладия составляла 1% по массе. Комбинированная группа, в состав которой входили катализаторы на основе магния с 5% содержанием по массе, была приготовлена путем растворения обоих нитратов и их последующим распылением на слой катализатора на основе диоксида кремния. Получившийся катализатор ( $\text{Pd-MgO/SiO}_2$ ) был высушен при температуре 323К на протяжении 24 часов и был кальцинирован при температуре 723К на протяжении 4 часов. Частицы размерами 250нм были использованы на протяжении всего исследования. Катализатор на основе палладия готовится вышеописанным способом с использованием кремнезема магния ( $\text{Mg-SO}_2$ ) с удельной площадью поверхности равной  $330 \text{ м}^2/\text{г}$  и содержанием 1% оксида магния ( $\text{MgO}$ ). Обозначение катализатора: Pd/Mg-SiO<sub>2</sub>.

Катализаторы характеризовались хемосорбцией монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и методом анализа для измерения удельной площади поверхности катализатора (ВЕТ), предложенным Бруннером, Эмметом и Теллером. Удельная поверхность катализатора определяется адсорбцией азота, осуществляемая на установке *Micromeritics Gemini 2375*. Образцы катализаторов, взятые по 0,2 грамма, были помещены в реактор для спекания стекла. В дальнейшем снизили подачу 2%-ого  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ( $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), что стало возможным

при нагревании катализатора до температуры равной 723К. Катализатор был охлажден в результате постоянной подачи аргона ( $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) и подвержен к поверхностному контакту с монооксидом и диоксидом углерода до тех пор, пока процесс адсорбции не завершится. Катализатор, насыщенный диоксидом углерода, подвергается нагреванию до температуры 873К (с частотой 10К/мин), в которой происходит процесс десорбции.

Катализатор на основе меди имеет формулу:  $\text{CuM}_1(\text{M}_{II})\text{O}_x$ , где  $\text{M}_1$  и  $\text{M}_{II}$ -катионы металла ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) были приготовлены путем совместного осаждения. Водный раствор нитратов металла с общей концентрацией катиона  $[\text{Cu}^{2+}, \text{M}_1, \text{M}_{II}]$  1.5М прореагировал с водным раствором КОН и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при постоянном значении  $\text{pH}=10$ . Оба раствора по каплям добавили в дистиллированную воду, взятую 300мл. при температуре 338К и потом смешали в реакторе периодического действия с мешалкой. Выпавший осадок выдерживают при температуре  $T=338\text{K}$  в маточном растворе и отфильтровывают, далее промывается 900мл. деионизированной водой при температуре  $T=373\text{K}$ , потом оставляют сушиться при температуре  $T=393\text{K}$ . Высушенный осадок разлагается в воздухе на соответствующие смешанные оксиды при температуре  $T=723-773\text{K}$ .

### Характеристика катализатора

Кристаллическая фаза, полученная при совместном осаждении в смешанных оксидах, была определена путем дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре *Shimadzu XD-D1*. Удельная поверхностная плотность ( $n_b$ ) адсорбции углекислого газа и энергия связи были получены десорбцией с программированием температуры. Образцы (150мг) предварительно были подвергнуты к обработке азота при температуре 773К на протяжении 1 часа, а затем к 3% потоку  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  при комнатной температуре на протяжении 0,08 часов [5]. Плохо адсорбированный  $\text{CO}_2$  был устранен путем подачи азота, расход которого составил  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$  с последующим повышением температуры до 773К с частотой 10 К/мин. Структура  $\text{CO}_2$  хемосорбированный на поверхности образцов смешанных оксидов, определяется с помощью инфракрасной спектроскопии. Данные были получены с помощью спектрофотометра «*Shimadzu FTIR-8101M*» при давлении  $\text{CO}_2$  равным 5,3Кпа, в результате которого происходил процесс адсорбции при комнатной температуре с последующей откачкой при температурах: 298, 373, 473 и 573К

Плотности кислотных центров ( $n_a$ ) были определены десорбцией  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре. Образцы (100мг) предварительно были подвергнуты к обработке гелием (He) при температуре 773К в течение 1 часа, а затем были подвергнуты к действию 1,01% потока газовой смеси  $\text{NH}_3/\text{He}$  до поверхностного насыщения при комнатной температуре. Плохо адсорбированный  $\text{NH}_3$  был устранен путем подачи He, расход которого составил  $60 \text{ см}^3/\text{мин}$  с последующим повышением температуры до 773К с частотой 10К/мин. Концентрация  $\text{NH}_3$  в газовом потоке была проанализирована с помощью метода масс-спектрометрии.

Дисперсия катализатора на основе меди и металла определяется как отношение числа поверхно-

стных металл - медных атомов ( $\text{Cu}^0$ )s к сумме всех атомов меди, входящих в формулу катализатора, которая определяется путем титрования (в качестве титранта используется  $\text{N}_2\text{O}$ ) при температуре 363K, используя следующую стехиометрию:  $(\text{Cu}^0)\text{s}/\text{N}_2\text{O} = 2$ . Образцы были подвергнуты к импульсному воздействию  $\text{N}_2\text{O}$  в потоке He. Количество хемосорбированных атомов кислорода было вычислено с учетом расхода  $\text{N}_2\text{O}$ , которая в свою очередь была определена на установке масс-спектрометрии.

Содержание меди во всех катализаторах типа  $\text{CuM}_I(\text{M}_{II})\text{O}_x$  составляло 7% по массе, за исключением катализатора  $\text{CuMg}_{10}\text{O}_x$ , в котором содержание меди равнялось 10,1% по массе. Остаточный уровень калия во всех образцах был ниже 0,1% по массе. Поверхностные основные свойства катализатора  $\text{CuM}_I(\text{M}_{II})\text{O}_x$  были исследованы с помощью метода десорбции (с программированием температуры) и измерениями по инфракрасному излучению предварительно адсорбированного  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре. А поверхностные кислотные свойства были определены с помощью метода десорбции предварительно адсорбированного  $\text{NH}_3$  при комнатной температуре.

Суммарные плотности основных ( $n_b$ ) и кислотных центров ( $n_a$ ) были вычислены путем интег-

рирования  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Как видно из таблицы 1, значения плотности основного центра ( $n_b$ ) колеблются в широких диапазонах (0,1-5,0  $\mu\text{моль CO}_2/\text{м}^2$ ), тогда как значения плотности кислотного центра находятся в узком интервале между 0,1 и 1,2  $\mu\text{моль NH}_3/\text{м}^2$ .

Энергии связи  $\text{CO}_2$  на катализаторах типа  $\text{CuM}_I(\text{M}_{II})\text{O}_x$  были определены путем измерения десорбции  $\text{CO}_2$ , в результате которого получали температурные кривые (таблица 1). В ходе эксперимента, мы обнаружили, что температуры, соответствующие десорбции  $\text{CO}_2$ , напрямую связаны с электроотрицательностью металлов. Таким образом, катион  $\text{Al}^{3+}$  в катализаторе  $\text{CuAl}_{16}\text{O}_x$  возбуждает слабый основной центр (температура десорбции  $\text{CO}_2$  равна 350K), тогда как  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{CuCe}_4\text{O}_x$  является слабым (равен 400K) и средним по силе (500K) основным центром. Катализаторы типа  $\text{CuM}_I(\text{M}_{II})\text{O}_x$  на основе магния ( $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ ,  $\text{CuMg}_{10}\text{Ce}_2\text{O}_x$ ,  $\text{CuMg}_{10}\text{O}_x$ ) является не только слабым и средним по силе основным центром, а также сильным основным центром, подтверждая присутствие высокотемпературных десорбционных пиков (550K).

**Таблица 1 - Физико-химические свойства катализатора типа  $\text{CuM}_I(\text{M}_{II})\text{O}_x$**

Катализаторы	Содержание $\text{Cu}^a$ (масс.%)	Дисперсия $\text{Cu}^b$ (%)	$\text{Mg}^c$ (масс.%)	$\text{Al}^c$ (масс.%)	$\text{Ce}^e$ (масс.%)	$\text{S}_g^d$ ( $\text{м}^2/\text{гр}$ )	$n_a^e$	$n_b^f$
$\text{CuAl}_{16}\text{O}_x$	6,4	2,4	-	48,2	-	211	1,2	0,1
$\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$	6,4	1,0	29,7	21,4	-	211	0,5	1,6
$\text{CuCe}_4\text{O}_x$	7,4	14,0	-	-	73,5	74	1,0	2,3
$\text{CuMg}_{10}\text{Ce}_2\text{O}_x$	6,9	7,0	37,0	-	30,2	102	0,3	2,7
$\text{CuMg}_{10}\text{O}_x$	10,1	-	50,3	-	-	150	0,1	5,0

**Таблица 2 - Характеристика катализаторов**

Температура (K)	Конверсия (%)	Селективность (%)	
		Изопропиловый спирт	Метил изобутил кетон
373	1,5+0,2	100	0
473	4,2+0,4	100	-
573	6,3+0,4	89	11

**Таблица 3 - Реакционная способность 1% Pd/SiO<sub>2</sub> при конверсии ацетона**

Температура (K)	Конверсия (%)	Селективность (%)	
		Изопропиловый спирт	Метил изобутил кетон
373	1,5+0,2	100	0
473	4,2+0,4	100	-
573	6,3+0,4	89	11

**Таблица 4 - Реакционная способность Pd/Mg-SiO<sub>2</sub> при конверсии ацетона**

Температура в (K)	Конверсия в (%)	Селективность в (%)		
		Оксид мезитила (MO)	Изопропиловый спирт	Метил изобутил кетон
373	2,1+1,9	27	0	69
473	3,6+0,2	-	0	100
573	12,0+1,1	0	29	71

**Таблица 5 - Реакционная способность катализатора (Pd-MgO/SiO<sub>2</sub>), при конверсии ацетона**

Температура в (K)	Конверсия в (%)	Селективность в (%)	
		Изопропиловый спирт	Метил изобутил кетон
373	2,0+0,5	0	100
473	36,4+3,9	45	46
573	44,4+5,8	23	60

## Тестирование катализаторов

Тестирование катализаторов осуществлялось в интервале температур от 453 до 533К при атмосферном давлении. С целью удаления адсорбированных  $H_2O$  и  $CO_2$ , образцы были просеяны до 0,35-0,42мм и предварительно были обработаны азотом при температуре 773К в течение 1 часа. Затем катализаторы были подвергнуты к уменьшению в размерах в потоке  $H_2$  при температуре  $T=573K$  в течение 1 часа.

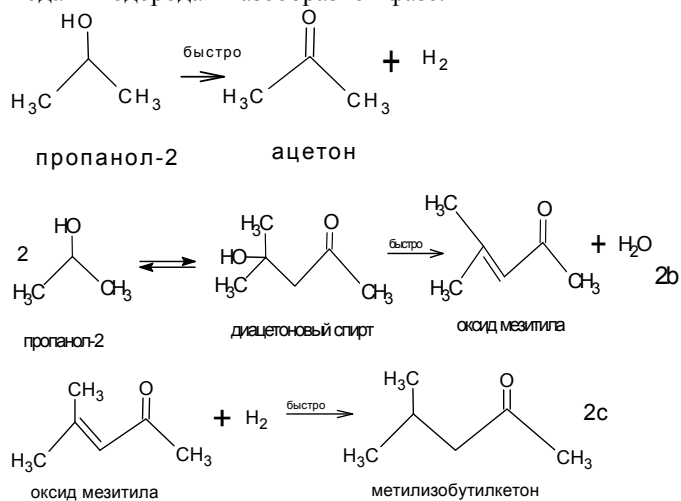
С целью повышения парциального давления пропанола-2 в интервале от 3 до 38 кПа, последний вводится через шприц и испаряется в потоке азота, водорода или в смеси обоих газов. Продукты реакции были проанализированы методом газовой хроматографии с помощью прибора *ATI Unicam 610*, который оснащен детектором пламенной ионизации. Данные регистрировались каждые 60 минут в течение 6 часов. Целевыми продуктами были пропан, ацетон, метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол.

## Результаты и обсуждения

### Предварительный выбор катализатора для синтеза МИБК

Последовательность реакции синтеза метилизобутилкетона из пропанола-2 изображена на *схеме 1*. В первой стадии реакции, пропанол-2 дегидрируется до ацетона. (2a) В состав катализатора, применяемый в синтезе метилизобутилкетона, должен входить активный и селективный металл, основной задачей которого является активация дегидрирования пропанола-2. В нашем случае, мы выбрали медь из-за его каталитических свойств, который используется при селективной конверсии спиртов до карбонильных соединений, таких как альдегидов и кетонов, и также основывались на ранее полученные результаты [6,7]. Мы обнаружили, что катализатор на основе  $Cu/SiO_2$  селективно формирует ацетон из пропанола-2, скорость реакции которого в 1000 раз быстрее, чем использование катализатора на основе  $Cu$ -смесь оксидов, таким образом, указывая, что катализатор на основе меди и металла эффективно катализирует реакцию дегидрирования спирта [8]. Во второй стадии реакции, в результате протекания реакции альдольной конденсации, ацетон превращается в оксид мезитил, с образованием интермедиата диацетонового спирта(2b). Поверхность  $O^{2-}$  подвергается к атаке адсорбированной молекулы ацетона  $\alpha$ -протона, образуя интермедиат карбаниона, который в свою очередь реагирует с карбонильной группой второй молекулы ацетона, образуя диацетоновый спирт. Потом диацетоновый спирт дегидратируется до оксида мезитила. Последняя реакция на смешанных оксидах, содержащие кислотный и основной центры, протекает очень быстро и в связи с этим, диацетоновый спирт никогда не образуется в продуктах реакции самоконденсации ацетона в газовой фазе [9]. Мы выбрали оксиды, содержащие катионы на основе  $Mg^{2+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ . Наконец, оксид мезитила гидрируется до метилизобутилкетона в присутствии металлического катализатора(2c). Молекула  $H_2$ , выделенная во время реакции дегидрирования про-

панола-2(2a), расходуется при гидрировании оксида мезитила. Таким образом, синтез метилизобутилкетона из пропанола-2 может осуществляться и без подачи водорода в газообразной фазе:



### Схема 2 - Последовательность реакции синтеза метилизобутилкетона(МИБК) из пропанола-2

Делая вывод, синтез метилизобутилкетона из пропанола-2 осуществляется только при наличии бифункциональных катализаторов.

Катализаторы характеризовались согласно результатам экспериментальной части, которые занесены в таблицу 2.

С целью определения влияния на общую активность катализатора добавили диоксид кремния ( $SiO_2$ ). При температурах ниже 673К, активность катализатора не наблюдалась. При достижении температуры 673К была получена 2% конверсия и 100% селективность оксида мезитила. По этой причине, диоксид кремния ( $SiO_2$ ) остается химически инертным в интервале температур, используемый в ходе экспериментальной части.

1% смесь катализатора на основе палладия(Pd) и диоксида кремния ( $SiO_2$ ) была приготовлена и протестирована. Результаты опытов представлены в таблице 3. При температуре 373К активность катализатора резко снижается и селективно протекает реакция гидрирования ацетона, в результате которой получаем изопропанол, а в качестве побочного продукта в небольшом количестве - диацетоновый спирт. При температуре 573К селективность метилизобутилкетона увеличивается, однако при этом активность никогда не превышает 7% конверсию [10].

5% смесь катализатора на основе оксида магния ( $MgO$ ) и диоксида кремния ( $SiO_2$ ) была приготовлена и протестирована. Результаты опытов представлены в *таблице 4*. При температурах 373 и 473К достигается 100% селективность оксида мезитила, при конверсиях ацетона 5% и 9% соответственно [11].

Смесь катализатора, состоящая из 1% палладия(Pd) и 5%  $MgO/SiO_2$  была приготовлена и протестирована. Результаты опытов представлены в *таблице 5*. Как видно из таблицы, при низкой температуре наблюдается 100% селективность метилизо-

бутилкетона, но с низкой конверсией ацетона. При температуре 473К продуктом реакции гидрирования преимущественно является изопропиловый спирт. Однако стоит отметить, что в большинстве случаев при температуре 573К смешанные продукты реакции альдольной конденсации и гидрирования также имеют место быть, в ходе которой селективность изопропилового спирта снижается [12].

Результаты исследования по изменению давления водорода показаны на рисунке 1. При низких давлениях, реакция полного гидрирования оксида мезитила (МО) до метилизобутилкетона (МИБК) не осуществляется. При давлении 6 бар, реакция способна протекать с образованием изопропилового спирта (ИПА) и альдольной конденсации. А при давлении 11 бар, выход метилизобутилкетона (МИБК) значительно снижается за счет преимущественного протекания реакции гидрирования [14].

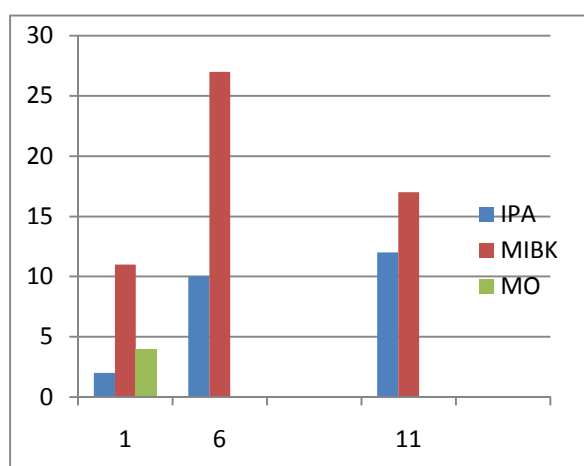


Рис. 1 - Влияние давления водорода на выход продукта

Самоконденсация ацетона, как правило, приводит к сильному ограничению термодинамического равновесия. При синтезе метилизобутилкетона (МИБК) из оксида мезитила (МО) не наблюдаются ограничения на реакцию гидрирования. Ни диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), ни небольшая площадь поверхности оксида магния ( $\text{MgO}$ ) не имеют активность в реакциях альдольной конденсации и гидрирования.

Катализаторы на основе  $\text{Pd/SiO}_2$  показывает низкую конверсию изопропилового спирта даже при температуре 473К, что объясняется наличием палладия ( $\text{Pd}$ ), который неэффективен при реакциях гидрирования  $\text{C=O}$  функциональной группы. При повышении температуры в качестве продукта образуется метилизобутилкетон. Наблюдается отсутствие подходящего кислотного и основного центра для данного преобразования. Однако, схожие реакция наблюдались и ранее. Например, синтез метилизобутилкетона над никелевым и алюминиевым катализаторами. Поэтому мы предполагаем, что атомы водорода перемещаются из палладия, и активизирует диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), что облегчает протекание альдольной реакции с образованием оксида мезитила, который далее гидрируется в присутствии палладия ( $\text{Pd}$ ) до метилизобутилкетона.

Из таблицы 5 видно, что при температуре 373К, катализатор ( $\text{Pd-MgO/SiO}_2$ ) показывает низкую конверсию и высокую селективность метилизобутилкетона. При температуре 373К, оксид мезитила имеет 100% селективность, отсюда добавление палладия ( $\text{Pd}$ ) приводит к количественному преобразованию оксида мезитила в метилизобутилкетон. Как только температура реакции повышается до 473К, возможности протекания реакций гидрирования и альдольной конденсации станут одинаковыми. При температуре 473К конверсия значительно увеличивается, однако селективность метилизобутилкетона падает до 46%. В целом, реакции протекают с увеличением выхода метилизобутилкетона, но образование изопропилового спирта происходит в результате прямого гидрирования ацетона в равных количествах. На самом деле, выходы обоих продуктов-метилизобутилкетона и изопропилового спирта достаточно увеличиваются, что достигается за счет катализаторов на основе  $\text{MgO/SiO}_2$  и  $\text{Pd/SiO}_2$ , соответственно. Выход оксида мезитила над катализатором  $\text{MgO/SiO}_2$  составил 8%, тогда как выход метилизобутилкетона над катализатором  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  - 16%. Увеличение выхода метилизобутилкетона объясняется смещением константы равновесия в сторону образования оксида мезитила [15].

При температуре 573К селективность реакции образования изопропилового спирта растет, и выход уменьшается (это объясняется влиянием обратной реакции, термодинамическое ограничение которой составляет 26%), тогда как выход метилизобутилкетона увеличивается до 28%. Сравнивая катализаторы на основе  $\text{MgO/SiO}_2$  при одинаковой температуре, активность  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  выше в два раза для альдольной конденсации.

Изменение давления водорода показывает сложные взаимодействия, которые протекают в катализаторе. При давлении 6 бар, выход метилизобутилкетона достаточно увеличивается, усиливая эффективность оксида мезитила, что достигается за счет смещения константы равновесия в сторону образования оксида мезитила

При температуре 373К образуется диацетоновый спирт. Это единственный катализатор, который способствует обнаружению диацетонового спирта и предполагается, что дегидрирующая способность диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) ослабляется за счет введения магния в кристаллическую решетку  $\text{SiO}_2$ . К удивлению, не весь оксид мезитила гидрируется до метилизобутилкетона. Стоит отметить, что гидрирование по карбонильной группе протекает труднее, вследствие ее низкой активности. По этой причине, реакция легко будет протекать по связи  $\text{C=C}$ , осуществляемая при температуре 373К. Если сравним результаты катализаторов на основе  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  и  $\text{Pd/Mg-SiO}_2$  при температуре 373К, конверсия будет эквивалентной (2% табл. 4 и 5), наблюдается значительное отличие в селективности. Катализатор  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  дает 100% селективность метилизобутилкетону, тогда как катализатор на основе  $\text{Pd/Mg-SiO}_2$  дает всего лишь 69% селективности метилизобутилкетону, 27% оксиду мезитилу. Селективность метилизобутилкетона при использовании различных

катализаторов:  $Pd/Mg-SiO_2 > Pd-MgO/SiO_2 > Pd/SiO_2$ . Согласно результатам выхода метилизобутилкетона, наиболее продуктивным катализатором для метилизобутилкетону является  $Pd-MgO/SiO_2$ .

### Эффект кислотно-основных свойств катализатора

Как изображено в схеме 2, кислотные свойства катализатора, как и предполагалось, оказывают влияние на образование  $C=C$  связи в реакциях альдольной конденсации. Воздействие кислотно-основных свойств катализатора на синтез метилизобутилкетона было исследовано путем сравнения катализаторов на основе  $CuM_I(M_{II})O_x$ , конверсии которого составила 40%, при температуре 473К и в атмосфере водорода. Результаты представлены на рис.2. Время контакта ( $W/F^0$ ) 3,6 грамма катализатора час/моль используется со всеми катализаторами, которые указаны на рис.2. Кроме катализатора на основе  $CuMg_{10}Al_7O_x$ , время контакта которого составило 1,2 грамма кат. час/моль, необходимо чтобы преобразовать 40% пропанола-2. Селективность продуктов альдольной конденсации  $C_6$  (MIBK и MIBC) в присутствии катализатора на основе  $CuAl_{16}O_x$  была очень низкой и составляла 3%, таким образом, указывая на то что, конденсация ацетона в оксид мезитила плохо осуществляется при действии данного катализатора. Кроме того, при использовании  $CuAl_{16}O_x$ , в результате реакции дегидратации пропанола-2 был получен нежелательный побочный продукт – пропан, содержание которого составило 2% по массе. Это может быть вызвано особенностью кислоты льюиса с катионом  $Al^{3+}$  и относительно большим значением кислотного центра (табл. 1). Отсюда вытекает следующая закономерность: кислотные катализаторы с низкой плотностью основного центра, такие как  $CuAl_{16}O_x$  не способны обеспечивать эффективное протекание реакции альдольной конденсации ацетона в оксид мезитила.

Катионы с меньшей электроотрицательностью такие как  $Mg^{2+}$  или  $Ce^{4+}$  были добавлены в катализаторы ( $CuMg_{10}Ce_2O_x$  и  $CuMg_{10}O_x$ ), причем селективность пропана ( $C_3$ ) была незначительной, а селективность продуктов реакции альдольной конденсации ( $C_6$ ) составляла порядка 10-13%, что значительно выше, чем селективность, полученная при действии катализатора на основе  $CuAl_{16}O_x$ . Такое улучшение селективности при образовании метилизобутилкетона и метилизобутилкарбинола объясняется за счет более высокой плотности основного центра и низкой плотности кислотного центра, присутствующие в оксидах  $Mg^{2+}$  и  $Ce^{4+}$  по сравнению с  $CuAl_{16}O_x$ . Фактически, катализаторы  $CuMg_{10}Ce_2O_x$  и  $CuMg_{10}O_x$  имеют самые высокие основные плотности ( $n_b$ , Таб.1) Но самые селективные катализаторы, которые способствуют образованию метилизобутилкетона и метилизобутилкарбинола были  $CuCe_4O_x$  и  $CuMg_{10}Al_7O_x$ .

Селективность продуктов реакции альдольной конденсации ( $C_6$ ), при действии вышеописанных катализаторов, достигает примерно 20%. Это

связано с тем, что формирование  $C=C$  связи предпочтительно происходит за счет катализаторов, содержащих слабые по силе кислотные катионы такие как  $Ce^{4+}$  или смесь  $Mg^{2+}-Al^{3+}$ . Таким образом, мы выбрали  $CuMg_{10}Al_7O_x$  как самый оптимальный катализатор для дальнейшего исследования синтеза метилизобутилкетона из пропанола-2.

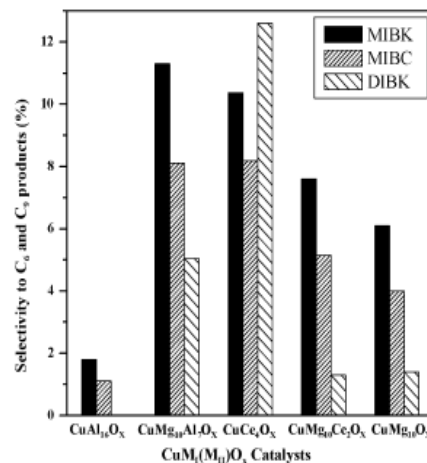


Рис. 2 - Синтез MIBK из пропанола-2. Селективность продуктов  $C_6$  и  $C_9$  при действии катализаторов на основе  $CuM_I(M_{II})O_x$ . [T=473K; P<sub>T</sub>=101,3кПа; P<sub>пропанол-2</sub>=7,8кПа; X<sub>пропанол-2</sub>=40%]

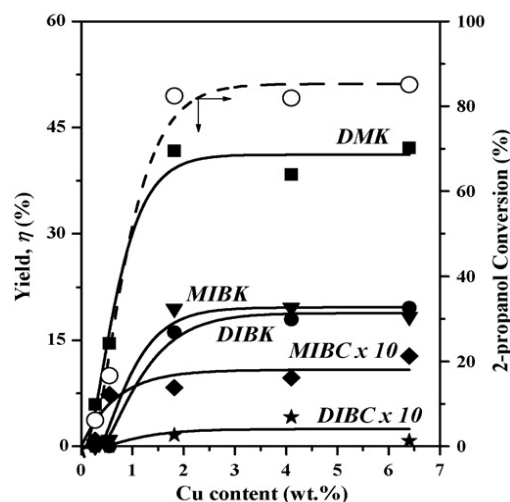


Рис. 3 - Эффект введения меди в  $Cu_2Mg_{10}Al_7O_x$ ; T=473K; P<sub>T</sub>=101,3кПа; W/F=3,6г ч/моль; P<sub>пропанол-2</sub>=7,8кПа

Введение меди в катализатор не значительно влияет на площадь поверхности  $Cu_2Mg_{10}Al_7O_x$ , которая составляет от 211 до 260м<sup>2</sup>/г. Точно также, значения основной плотности ( $n_b$ ) остаются постоянными и не зависят от концентрации меди. Энергия связи  $CO_2$  в различных катализаторах  $Cu_2Mg_{10}Al_7O_x$  были сопоставимы с  $CuMg_{10}Al_7O_x$ , где содержание меди составляет 6,4% по массе. Поэтому, значения плотности основного центра практически не изменяются с изменением концентрации меди.

Каталитические результаты, полученные на основании  $Cu_2Mg_{10}Al_7O_x$  при температуре 473К в атмосфере азота, представлены на рис.3. Конверсия пропанола-2 увеличилась с 6 до 82%, тогда как процентное содержание меди увеличилось с 0,27 до

1,82 по массе и затем оставалось постоянным для более высоких концентраций меди [13]. С увеличением содержания меди до 2% по массе, активность катализатора увеличивается, но селективность ацетона падает, в связи с формированием последовательных продуктов реакции альдольной конденсации ( $C_6$  и  $C_9$ ). При более высоком содержании меди, конверсия пропанола-2 и выход продуктов становится равным. Это связано с кинетикой реакции альдольной конденсации, которая протекает без участия металлического катализатора. Делая вывод, результаты показывают, что содержание меди может быть снижено до 2% по массе, не вызывая существенных влияний на активность, селективность и стабильность катализатора.

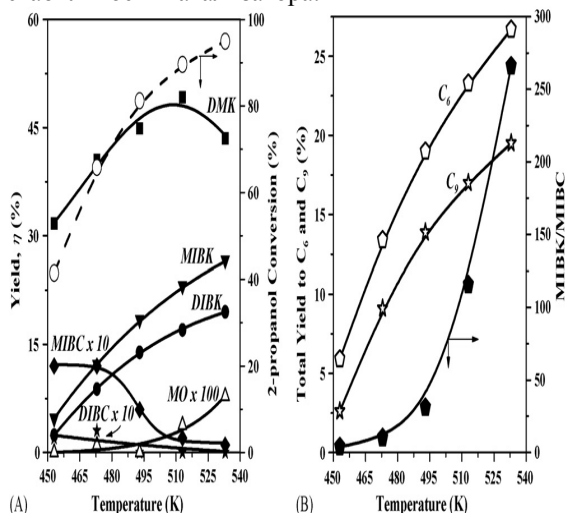


Рис. 4 - Влияние температуры на катализатор  $CuMg_{10}Al_7O_x$ . [W/F=2,8 г час/моль];  $P_T=101,3$ кПа

### Эффект введения меди

Как и ожидалось, содержание металла влияет на синтез метилизобутилкетона из пропанола-2, в связи с тем, что первая и последняя реакции в схеме 2 протекают при использовании металлического катализатора. По этой причине, мы исследовали эффект введения меди и его влияние на общую активность и селективность, используя катализатор  $CuMg_{10}Al_7O_x$ , в котором молярное отношение Mg/Al составило 1:4. Содержание меди в катализаторе было различным и колебалось от 0,27 до 6,4 % по массе, тогда как молярное отношение Mg/Al оставалось постоянным ( $Cu_2Mg_{10}Al_7O_x$ ).

### Влияние температуры

Традиционный синтез MIBK из ацетона+ $H_2$  протекает при низких температурах (393-433K), так как суммарная реакция является экзотермической (-22,5 ккал/моль при  $T=393$ K). Наши вычисления основаны на правиле аддитивности, согласно которому конверсия пропанола-2, протекающая в интервале температур от 300 до 600K, составляет 100%. Кроме того, наши вычисления принудили прийти к заключению, что синтез метилизобутилкетона из пропанола-2, протекающий в газовой фазе, является эндотермическим процессом (0,7 ккал/моль при  $T=473$ K). Поэтому, увеличение температуры реак-

ции, как правило, приводит к повышению скорости образования метилизобутилкетона, но при этом, не значительно влияя на термодинамику суммарного синтеза метилизобутилкетона.

Результаты представлены на рис.4А. Как и ожидалось, конверсия увеличивается с повышением температуры. При температуре 533K, конверсия пропанола-2 составила 95%. С повышением температуры, выход ацетона увеличивается и достигает своего максимума при температуре равной 513K, тогда как образование метилизобутилкетона монотонно увеличивается с ростом температуры. Результаты показывают, что последовательное превращение ацетона в оксид мезитила (Схема 2, 2b) протекает при высоких температурах. Это обусловлено повышенной энергией активации реакции самоконденсации ацетона по сравнению с реакцией дегидрирования пропанола-2.

При температуре реакции 533K, выход метилизобутилкетона составляет 27%. Это объясняется тем, что гидрирование оксида мезитила по связи  $C=C$  до метилизобутилкетона (схема 2, 2c) идет достаточно быстро (рис.4А.).

Стабильность катализатора была немного снижена за счет повышения температуры. Катализатор  $CuMg_{10}Al_7O_x$  (содержание меди составляет 6,4% по массе), при достижении температуры 533K, теряет примерно 20% своей активности. Это вызвано за счет образования высококипящих продуктов состава  $C_{9+}$ .

### Влияние парциального давления пропанола-2

Состав реагента был исследован при действии катализатора на основе  $CuMg_{10}Al_7O_x$  (содержание меди составляло 6,4% по массе) при температуре 473K и времени контакта равной 0,48 г. кат. час/моль в широком интервале парциального давления пропанола-2 (от 3 до 38Кпа). Скорость образования метилизобутилкетона и других продуктов увеличивается с ростом парциального давления пропанола-2 (рис.5). В частности, 10-кратное повышение парциального давления пропанола-2 приводит к увеличению скорости образования метилизобутилкетона в два раза. Используя график зависимости  $R_{\text{пропанол-2}}$  от скорости образования (моль/г.час), мы посчитали порядок реакции для метилизобутилкетона и он составил 0,35.

$T=533$ K. Выход метилизобутилкетона увеличивается с ростом температуры, пока происходит формирование ацетона в начальной стадии и достигает своего максимума при  $T=513$ K. Это объясняется тем что, при использовании катализатора  $CuMg_{10}Al_7O_x$  энергия активации реакции альдольной конденсации ацетона, как правило, выше энергии активации дегидрирования пропанола-2. С увеличением парциального давления  $H_2$ , активность катализатора и скорость образования метилизобутилкетона уменьшается. И наоборот, скорость образования метилизобутилкетона может быть увеличена путем повышения парциального давления пропанола-2. При использовании катализатора на основе

$\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ , выход метилизобутилкетона составил 27%.

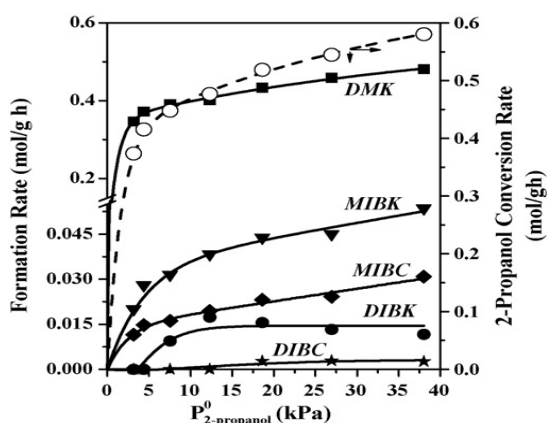


Рис. 5 - Влияние парциального давления пропанола-2 на катализатор  $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ . [W/F=0,48г.час/моль; T=473K;  $P_T=101,3\text{кПа}$ ;  $P_{\text{H}_2}=39,6\text{кПа}$ ].

### Заключение

В данной статье мы подробно изучили конверсию ацетона в метилизобутилкетон в присутствии катализаторов на основе  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  и  $\text{Pd/Mg-SiO}_2$ . 100% селективность оксида мезитила была получена в присутствии  $\text{MgO/SiO}_2$ , которая далее количественно преобразуется в метилизобутилкетон, но при невысокой конверсии путем добавления палладия. С целью облегчения гидрирования, добавили оксид магний ( $\text{MgO}$ ) в палладий, что способствовало повышению альдольной активности оксида магния. Данная совместная деятельность сыграла ключевую роль в улучшении выхода метилизобутилкетона. При введении магния в кристаллическую решетку диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), наблюдается резкое снижение активности реакции альдольной конденсации и гидрирования, тогда как использование катализатора на основе  $\text{Pd-MgO/SiO}_2$  привело к значительному увеличению выхода метилизобутилкетона.

Одностадийный синтез метилизобутилкетона из пропанола-2 осуществляется при низких температурах и атмосферном давлении при использовании бифункционального катализатора на основе  $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ , который состоит из кислотно-

основного типа, способствующий формированию  $\text{C}=\text{C}$  связи в реакции альдольной конденсации, и носителя в качестве которого выступает  $\text{Cu}$ , который благоприятствует протеканию реакции гидрирования и дегидрирования. Содержание меди в катализаторе может варьироваться от 2 до 6% по массе, не оказывая влияния на активность и селективность катализатора.

### Литература

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sixth ed., in CD ROM, 2002.
2. W. Reith, M. Detter, H. Widdecke, B. Fleischer, in: M. Guisnet, et al. (Eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II, Elsevier, Amsterdam, 1991.
3. A. Mitschker, R. Wagner, P.M. Lange, in: M. Guisnet, et al. (Eds.), Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals I, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 61.
4. H.R. Arnold, US Patent 2,046,145 (1936).
5. A. Dandekar, M.A. Vannice, J. Catal. 178 (1998) 621.
6. M. Kraus, in: G. Ertl, et al. (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
7. V. K. Diez, C.R. Apesteguia, J.I. Di Cosimo, J. Catal. 240 (2006).
8. J. I. Di Cosimo, G. Torres, C.R. Apesteguia, J. Catal. 208(2002) 114.
9. J. I. Di Cosimo, V.K. Diez, C.R. Apesteguia, Appl. Catal. A: Gen. 137(1996) 149.
10. Hetterley, R.D.; Mackey, R.; Jones, J. T. A.; Khimyak, Y.Z.; Fogg, A.M.; Kozhevnikov, I. V. One-Step Conversation of Acetone to Methel Isobutyl Ketone over Pd-Mixed Oxide Catalysts Prepared from Novel Layered Double Hydroxides. J. Catal. 2008, 258, 250.
11. Nikolopoulos, A.A.; Jang, B.W.-L.; Spivey, J.J. Acetone Condensation and Selective Hydrogenation to MIBK on Pd and Pt Hydrotalcite-derived Mg-Al Mixed Oxide Catalysts. Appl. Catal., A 2005, 296,128.
12. AlGhamdi, K.; Hargreaves, J. S. J.; Jackson, S.D. Base Catalysis with Metal Oxides. In Metal Oxide Catalysis; Jackson, S.D.; Hargreaves, J. S. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2009, pp 819-843.
13. R. Barth, J.S. Falcone Jr., S. Vorce, J. McLennan, B. Outland, E. Arnoth, Catal. Commun. 3 (2002) 135.
14. Narayanan, S.; Unnikrishnan, R. Selective Hydrogenation of Acetone to MIBK over Co-Precipitated Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts. Appl. Catal., A 1996, 145, 231
15. Chikan, V.; Molnar, A.; Balazsik, K. One-Step Synthesis of MIBK from Acetone and Hydrogen over Cu-on-MgO catalysts. J. Catal. 1999, 184, 134.