

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(393-433K) 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 реакции альдольной конденсации и дегидратации становятся обратимыми при температурном интервале от 393 до 433K, однако катализатор смещает равновесие в сторону образования оксида мезитила(MO) 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 600-633K 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 α,β -ненасыщенного интермедиата оксида мезетила; 3) гидрирование по связи C=C оксида мезетила 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 синтезирования

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 (SiO_2) составляла 331 м²/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 (Pd-MgO/SiO_2) был высушен при температуре 323K на протяжении 24 часов и был кальцинирован при температуре 723K на протяжении 4 часов. Частицы размерами 250нм были использованы на протяжении всего исследования. Катализатор на основе палладия готовится вышеописанным способом с использованием кремнезема магния (Mg-SO₂) с удельной площадью поверхности равной 330м²/г и содержанием 1% оксида магния (MgO). Обозначение катализатора: Pd/Mg-SiO₂. Катализаторы характеризовались хемосорбцией монооксида углерода (CO), диоксида углерода (CO₂) и методом анализа для измерения удельной площади поверхности катализатора (BET), 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 H₂/N₂ (40см³/мин), что стало возможным при нагревании катализатора до температуры равной 723K. Катализатор был охлажден в результате постоянной подачи аргона (40см³/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 873K (с частотой 10K/мин), в которой происходит процесс десорбции. Катализатор на основе меди имеет формулу: CuMI(II)O_x , где MI и MII-катионы металла (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+}) были приготовлены путем совместного осаждения. Водный раствор нитратов металла с общей концентрацией катиона $[\text{Cu}^{2+}, \text{MI}, \text{MII}]$ 1.5М прореагировал с водным раствором KOH и K_2CO_3 при постоянном значении $\text{pH}=10$. Оба раствора по каплям добавили в дистиллированную воду, взятую 300мл. при температуре 338K 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 (nb) адсорбции углекислого газа и энергия связи были получены десорбцией с программированием температуры. Образцы (150мг) предварительно были подвергнуты к обработке азота при температуре 773K на протяжении 1 часа, а затем к 3% потоку CO_2/N_2 при комнатной температуре на протяжении 0,08 часов [5]. Плохо адсорбированный CO_2 был устранен путем подачи азота, расход которого составил 50 $\text{см}^3/\text{мин}$ с последующим повышением температуры до 773K с частотой 10 K/мин. Структура CO_2 , хемосорбированный на поверхности образцов смешанных оксидов, определяется с помощью инфракрасной спектроскопии. Данные были получены с помощью спектрофотометра «Shimadzu FTIR-8101M» при давлении CO_2 равным 5,3Кпа, в результате которого происходил процесс адсорбции при комнатной температуре с последующей откачкой при температурах: 298, 373, 473 и 573K Плотности кислотных центров(na) были определены десорбцией NH_3 при комнатной температуре. Образцы (100мг) предварительно были подвергнуты к обработке гелием (He) при температуре 773K в течение 1 часа, а затем были подвергнуты к действию 1,01% потока газовой смеси NH_3/He до поверхностного насыщения при комнатной температуре. Плохо адсорбированный NH_3 был устранен путем подачи He, расход которого составил 60 $\text{см}^3/\text{мин}$ с последующим повышением температуры до 773K с частотой 10K/мин. Концентрация NH_3 в газовом потоке была проанализирована с помощью метода масс-спектрометрии. Дисперсия катализатора на основе меди и металла определяется как отношение числа поверхностных металл - медных атомов (CuO)s к сумме всех атомов меди, входящих в формулу катализатора, которая определяется путем титрования (в качестве титранта используется N_2O) при температуре 363K, используя следующую стехиометрию: $(\text{CuO})_s/\text{N}_2\text{O} = 2$. Образцы были подвергнуты к

импульсному воздействию N₂O в потоке He. Количество хемосорбированных атомов кислорода было вычислено с учетом расхода N₂O, которая в свою очередь была определена на установке масс-спектрометрии. Содержание меди во всех катализаторах типа CuMI(MII)O_x составляло 7% по массе, за исключением катализатора CuMg10O_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 CuMI(MII)O_x были исследованы с помощью метода десорбции (с программированием температуры) и измерениями по инфракрасному излучению предварительно адсорбированного CO₂ при комнатной температуре. А поверхностные кислотные свойства были определены с помощью метода десорбции предварительно адсорбированного NH₃ при комнатной температуре. Суммарные плотности основных(nb) и кислотных центров(па) были вычислены путем интегрирования CO₂ и NH₃. Как видно из таблицы 1, значения плотности основного центра(nb) колеблются в широких диапазонах(0,1-5,0 μмоль CO₂/м²), тогда как значения плотности кислотного центра находятся в узком интервале между 0,1 и 1,2 μмоль NH₃/м². Энергии связи CO₂ на катализаторах типа CuMI(MII)O_x были определены путем измерения десорбции CO₂, в результате которого получали температурные кривые (таблица 1). В ходе эксперимента, мы обнаружили, что температуры, соответствующие десорбции CO₂, напрямую связаны с

электроотрицательностью металлов. Таким образом, катион Al³⁺ в катализаторе CuAl16O_x возбуждает слабый основной центр (температура десорбции CO₂ равна 350K), тогда как Ce⁴⁺ в CuCe4O_x является слабым (равен 400K) и средним по силе(500K) основным центром. Катализаторы типа CuMI(MII)O_x на основе магния(CuMg10Al7O_x, CuMg10Ce2O_x, CuMg10O_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 CuMI(MII)O_x

Катализаторы	Содержание Cu _a (масс.%)	Дисперсия Cu _b (%)	Mg _c (масс.%)	Al _c (масс.%)	Ce _e (масс.%)	Sg _d (м ² / гр)	nae	nbf
CuAl16O _x	6,4	2,4	48,2	211	1,2	0,1		
CuMg10Al7O _x	6,4	1,0	29,7	21,4	211	0,5	1,6	
CuCe4O _x	7,4	14,0	-	73,5	74	1,0	2,3	
CuMg10Ce2O _x	6,9	7,0	37,0	30,2	102	0,3	2,7	
CuMg10O _x	10,1	-	50,3	-	150	0,1	5,0	

Таблица 2 - Характеристика катализаторов

Температура (K)	Конверсия (%)	Селективность (%)
373	1,5+0,2	100
473	4,2+0,4	100
573	6,3+0,4	89

Таблица 3 - Реакционная способность 1% Pd/SiO₂ при конверсии ацетона

Температура (K)	Конверсия (%)	Селективность (%)
373	1,5+0,2	100
473	4,2+0,4	100
573	6,3+0,4	89

Таблица 4 - Реакционная способность Pd/Mg-SiO₂ при конверсии ацетона

Температура (K)	Конверсия в (%)	Селективность в (%)
373	2,1+1,9	27
473	3,6+0,2	0
573	12,0+1,1	0

Таблица 5 - Реакционная способность Pd/Mg-SiO₂ при конверсии ацетона

Температура (K)	Конверсия в (%)	Селективность в (%)
373	2,1+1,9	27
473	3,6+0,2	0
573	12,0+1,1	0

Таблица 6 - Реакционная способность Pd/Mg-SiO₂ при конверсии ацетона

Температура (K)	Конверсия в (%)	Селективность в (%)
373	2,1+1,9	27
473	3,6+0,2	0
573	12,0+1,1	0

способность катализатора(Pd-MgO/SiO₂), 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 533K при атмосферном давлении. С целью удаления адсорбированных H₂O и CO₂, образцы были просеяны до 0,35-0,42мм и предварительно были обработаны азотом при температуре 773K в течение 1 часа. Затем катализаторы были подвергнуты к уменьшению в размерах в потоке H₂ 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 MIBK 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 входит 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/SiO₂ 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 O₂-подвергается к атаке адсорбированной молекулы ацетона α-протона, образуя интермедиат карбаниона, который в свою очередь реагирует с карбонильной группой второй молекулы ацетона, образуя диацетновый 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 Mg²⁺, Ce⁴⁺, Al³⁺. Наконец, оксид мезитила гидрируется до метилизобутилкетона в присутствии металлического

катализатора(2с). Молекула H_2 , выделенная во время реакции дегидрирования пропанола-2(2а), 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(MIBK) 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 673K, активность катализатора не наблюдалась. При достижении температуры 673K 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 373K 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 573K 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 473K 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 метилизобутилкетона, но с низкой конверсией ацетона. При температуре 473K продуктом реакции гидрирования преимущественно является изопропиловый спирт. Однако стоит отметить, что в большинстве случаев при температуре 573K 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(MO) до метилизобутилкетона(MIBK) не осуществляется. При давлении 6 бар, реакция способна протекать с образованием изопропилового спирта(IPA) и альдольной конденсации. А при давлении 11 бар, выход метилизобутилкетона (MIBK) 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 (MIBK) из оксида мезитила (MO) не наблюдаются ограничения на реакцию гидрирования. Ни диоксид кремния (SiO_2), ни небольшая площадь поверхности оксида магния (MgO) не имеют активность в реакциях альдольной конденсации и гидрирования. Катализаторы на основе Pd/SiO_2 показывает низкую конверсию изопропилового спирта даже при температуре 473K, что объясняется наличием палладия (Pd), который неэффективен при реакциях гидрирования $\text{C}=\text{O}$ 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 (SiO_2), что облегчает протекание альдольной реакции с образованием оксида мезитила, который далее гидрируется в присутствии палладия (Pd) до метилизобутилкетона. Из таблицы 5 видно, что при температуре 373K, катализатор (Pd-MgO/SiO_2) показывает низкую конверсию и высокую селективность метилизобутилкетона. При температуре 373K, оксид мезитила имеет 100% селективность, отсюда добавление палладия (Pd) приводит к количественному преобразованию оксида мезитила в метилизобутилкетон. Как только температура реакции повышается до 473K, возможности протекания реакций гидрирования и альдольной конденсации станут одинаковыми. При температуре 473K 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 MgO/SiO_2 и Pd/SiO_2 , соответственно. Выход оксида мезитила над катализатором MgO/SiO_2 составил 8%, тогда как выход метилизобутилкетона над катализатором Pd-MgO/SiO_2 -16%. Увеличение выхода метилизобутилкетона объясняется смещением константы равновесия в сторону образования оксида мезитила [15]. При температуре 573K 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 MgO/SiO_2 при одинаковой температуре, активность 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 373K образуется диацетоновый спирт. Это единственный катализатор, который способствует обнаружению диацетонового спирта и предполагается, что дегидрирующая способность диоксида кремния (SiO_2) ослабляется за счет введения магния в кристаллическую решетку 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 $\text{C}=\text{C}$, осуществляемая при температуре 373K. Если сравним результаты катализаторов на основе Pd-MgO/ SiO_2 и Pd/Mg-SiO₂ при температуре 373K, конверсия будет эквивалентной (2% табл. 4 и 5), наблюдается значительное отличие в селективности. Катализатор Pd-MgO/ SiO_2 дает 100% селективность метилизобутилкетону, тогда как катализатор на основе Pd/Mg-SiO₂ дает всего лишь 69% селективности метилизобутилкетону, 27% оксиду мезитилу. Селективность метилизобутилкетона при использовании различных катализаторов: Pd/Mg-SiO₂ > Pd-MgO/ SiO_2 > Pd/SiO₂. Согласно результатам выхода метилизобутилкетона, наиболее продуктивным катализатором для метилизобутилкетону является Pd-MgO/ SiO_2 . Эффект кислотно-основных свойств катализатора. Как изображено в схеме 2, кислотно-основные свойства катализатора, как и предполагалось, оказывают влияние на образование $\text{C}=\text{C}$ связи в реакциях альдольной конденсации. Воздействие кислотно-основных свойств катализатора на синтез метилизобутилкетона было исследовано путем сравнения катализаторов на основе CuMI(III)Ox, конверсии которого составила 40%, при температуре 473K и в атмосфере водорода. Результаты представлены на рис.2. Время контакта (W/F0) 3,6 грамма катализатора час/моль используется со всеми катализаторами, которые указаны на рис.2. Кроме катализатора на основе CuMg₁₀Al₇Ox, время контакта которого составило 1,2 грамма кат. час/моль, необходимо чтобы преобразовать 40% пропанола-2. Селективность продуктов альдольной конденсации C₆ (MIBK и MIBC) в присутствии катализатора на основе CuAl₁₆Ox 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 CuAl₁₆Ox, 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 Al³⁺ и относительно большим значением кислотного центра (табл. 1). Отсюда вытекает следующая закономерность: кислотные катализаторы с низкой плотностью основного центра, такие как CuAl₁₆Ox 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 $CuM(MII)O_x$. [$T=473K$; $P_T=101,3kPa$; $P_{\text{пропанол-2}}=7,8kPa$; $X_{\text{пропанол-2}}=40\%$] Рис. 3 - Эффект введения меди в $Cu_zMg_{10}Al_7O_x$; $T=473K$; $P_T=101,3kPa$; $W/F=3,6g \text{ ч/моль}$; $P_{\text{пропанол-2}}=7,8kPa$ Введение меди в катализатор не значительно влияет на площадь поверхности $Cu_zMg_{10}Al_7O_x$, которая составляет от 211 до 260 m^2/g . Точно также, значения основной плотности (n_b) остаются постоянными и не зависят от концентрации меди. Энергия связи CO_2 в различных катализаторах $Cu_zMg_{10}Al_7O_x$ 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 $Cu_zMg_{10}Al_7O_x$ при температуре 473K 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 $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$. $[\text{W/F}=2,8 \text{ г час/моль}]$; $P_T=101,3 \text{ кПа}$ 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 $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$, 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 ($\text{Cu}_2\text{Mg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$). 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 $T=393\text{K}$). 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 придти к заключению, что синтез метилизобутилкетона из пропанола-2, протекающий в газовой фазе, является эндотермическим процессом (0,7 ккал/моль при $T=473\text{K}$). Поэтому, увеличение температуры реакции, 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 $\text{C}=\text{C}$ до метилизобутилкетона (схема 2, 2c) идет достаточно быстро (рис.4А.). Стабильность катализатора была немного снижена за счет повышения температуры. Катализатор $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ (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 $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ (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 $P_{\text{пропанол-2}}$ от скорости образования (моль/г.час), мы посчитали порядок реакции для метилизобутилкетона и он составил 0,35. $T=533\text{K}$. Выход метилизобутилкетона увеличивается с ростом температуры, пока происходит формирование ацетона в начальной стадии и достигает своего максимума при $T=513\text{K}$. Это объясняется тем что, при использовании катализатора $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ 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 $\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$. [$W/F=0,48\text{г.час/моль}$; $T=473\text{K}$; $P_T=101,3\text{кПа}$; $P_{\text{H}_2}=39,6\text{кПа}$].

В данной статье мы подробно изучили конверсию ацетона в метилизобутилкетон в присутствии катализаторов на основе Pd-MgO/SiO_2 и Pd/Mg-SiO_2 . 100% селективность оксида мезитила была получена в присутствии MgO/SiO_2 , которая далее количественно преобразуется в метилизобутилкетон, но при невысокой конверсии путем добавления палладия. С целью облегчения гидрирования, добавили оксид магний (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 (SiO_2), наблюдается резкое снижение активности реакции альдольной конденсации и гидрирования, тогда как использование катализатора на основе 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 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