

УДК 547.384 + 544.478

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-46-49

Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Е. В. Шепотько, Д. С. Косьяненко

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИ МЕЗИТИЛА
В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

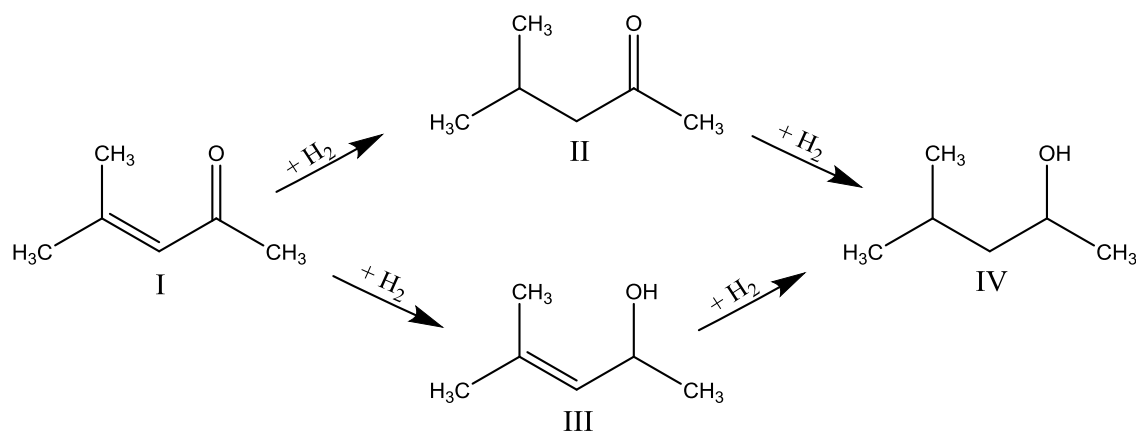
Изучен процесс гидрирования окиси мезитила в присутствии никелевого катализатора, приготовленного методом пропитки носителя водным раствором соответствующей соли, в реакторе вытеснения в системе газ–жидкость–твердый катализатор. Установлено, что применение используемого в работе катализатора позволяет селективно получать метилизобутилкетон при полной конверсии окиси мезитила в интервале температур 70–100 °С.

Ключевые слова: гидрирование, катализ, наночастицы, никель, окись мезитила, метилизобутилкетон.

Реакции каталитического гидрирования широко используются при синтезе интермедиатов для нефтяной, фармацевтической, пищевой и косметической отраслей промышленности. Селективное гидрирование непредельных карбонильных соединений чрезвычайно важно для синтеза ряда полезных продуктов, к примеру, метилизобутилкетон является ценным промышленным растворителем, используемым в основном в лакокрасочной промышленности. Также он используется в качестве прекурсора при производстве специальных химических веществ, таких как пестициды, поверхностно-

активные вещества и антиоксиданты каучука. Кроме того, метилизобутилкетон нашел применение в производстве антибиотиков и других фармацевтических препаратов, а также в процессах металлургической экстракции [1].

Метилизобутилкетон является продуктом селективного гидрирования окиси мезитила (I), при превращении которой могут образоваться два продукта: предельный кетон – метилизобутилкетон (II) и непредельный спирт – 4-метил-3-пентен-2-ол (III), а полное гидрирование окиси мезитила приводит к образованию предельного спирта – метилизобутилкарбинола (IV) [2].



Известен способ гидрирования окиси мезитила в присутствии гетеробиметаллических оксидов, таких как $2\text{Cu}\cdot\text{CeO}_2$ и $4\text{Cu}\cdot\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Процесс проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 175 °С. В ходе исследования получали продукты II и III с селективностью по продукту II 76–100 % [3].

В работе [4] использовали биметаллические катализаторы NiW, NiMo и CoMo, нанесенные на фонолит, модифицированный HCl. В про-

цессе восстановления окиси мезитила при температуре 375 °С и давлении водорода 50 бар получали широкий спектр продуктов, основным из которых стал метилизобутилкетон с выходом 20–30 %.

Посредством каталитического гидрирования окиси мезитила авторы [5] получали продукт II с выходом 16 % и селективностью 15,5 %. Процесс проводили при 70 °С в течение 5 часов с формиатом натрия в качестве

донора водорода, в качестве катализатора использовали наночастицы палладия, нанесенные на активированный уголь.

Известен также способ гидрирования окиси мезитила в присутствии золота (до 5,4 % масс) нанесенного на Fe_2O_3 . Процесс проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 60 °С. В ходе исследования конверсия **I составляла 89,1 %**, а селективность по продуктам **II, III и IV соответственно – 9,8 %, 64,9 % и 12,3 %** [6].

Авторы [7] осуществляли процесс гидрирования окиси мезитила в присутствии комплексов родия с N-гетероциклическими карбенами в атмосфере Ar при комнатной температуре в течение 24 часов. В результате получали продукты II и III с равной селективностью – 50 %.

Множество работ посвящены получению метилизобутилкетона одностадийным синтезом из ацетона в жидкой фазе при давлении 1–10 МПа и температуре 120–200 °С с использованием платины, нанесенной на различные носители (цеолиты, силикагель и другие) [8], $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ [9] или катионообменных смол [10]. Конверсия ацетона составляла 30–50 %, а селективность по метилизобутилкетону – 90 % и более.

Ранее авторами исследовались аналогичные процессы с использованием иммобилизованных на различных мезопористых материалах наночастиц металлов переменной валентности, таких как никель, медь или кобальт, которые проявили высокую эффективность в процессах восстановления кратных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ [11–13], в связи с этим целью данной работы является изучение процесса гидрирования окиси мезитила в присутствии наночастиц никеля, иммобилизованных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в реакторе вытеснения в системе газ-жидкость-твердый катализатор.

Процесс гидрирования окиси мезитила проводили при атмосферном давлении и удельных расходах окиси мезитила и водорода 0,9 мл/(г_{кат} · ч) и 0,5 л/(г_{кат} · ч) в интервале температур 40–100 °С при использовании катализаторов на основе наночастиц никеля, иммобилизованных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В интервале температур 70–100 °С наблюдалась полная конверсия окиси мезитила с образованием метилизобутилкетона с селективностью 100 %. При температурах до 70 °С используемый катализатор обратимо дезактивируется, при прокалке и продувке водородом полностью восстанавливает активность. Накоп-

ление непредельного спирта (4-метил-3-пентен-2-ола) и продукта полного гидрирования (метилизобутилкарбинола) не наблюдалось во всем исследуемом интервале температур.

Таким образом, установлено, что применение катализатора на основе наночастиц никеля, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в процессе гидрирования окиси мезитила в реакторе вытеснения в системе газ-жидкость-твердый катализатор при атмосферном давлении и температурах 70–100 °С позволяет селективно получать метилизобутилкетон с выходом 100 % при полной конверсии окиси мезитила.

Результаты проведенных исследований показали, что разработанный катализатор обладает высокой эффективностью в изучаемом процессе с удельной производительностью по продукту равной 0,785 кг/(кг_{кат} · ч), что превосходит имеющиеся в научно-технической литературе аналоги в 3 раза, а также позволяет проводить синтез метилизобутилкетона в проточном реакторе при умеренных температурах и атмосферном давлении водорода.

Экспериментальная часть

Методика приготовления катализаторов.

Катализаторы для реакции гидрирования окиси мезитила были приготовлены методом пропитки носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II). Навеску носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (фракция 0,5–1,0 мм) 2 г, пропитывали водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 г в течение 24 часов, с последующей фильтрацией, промывкой дистиллированной водой и восстановлением тетрагидроборатом натрия (NaBH_4) 0,6 г в воде при 20–25 °С в течение 30 минут.

Методика проведения экспериментов.

Реакции проводились в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и удельных расходах окиси мезитила и водорода 0,9 мл/(г_{кат} · ч) и 0,5 л/(г_{кат} · ч) соответственно в интервале температур 40–100 °С.

Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм, помещенную в электрическую печь с высотой зоны нагрева 200 мм. Источником водорода является генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 10 мм, после чего осушали в токе водорода при 350 °С непо-

средственно перед реакцией в течение 1 часа. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходное соединение (окись мезитила) и требуемое количество водорода прямоотокотом сверху вниз.

Методика анализа реакционной массы. Состав полученных продуктов определяли методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» $t_n = 100\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{исп}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, полярная колонка НР-5, $l_{\text{кол}} = 50\text{ м}$, $d_{\text{кол}} = 0.32\text{ мм}$, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, $t_{\text{ПИД}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, растворитель – этанол.

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ (ЦКП ВолгГТУ).

Метилизобутилкетон. Мольное соотношение окись мезитила : водород = 1:3, удельный расход реагентов: окись мезитила – 0,9 мл/(г_{кат} · ч), водород – 0,5 л/(г_{кат} · ч), температура 70–100 °С. Конверсия окиси мезитила – 100 %, селективность по метилизобутилкетону – 100 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), m/e (I_{отн}, %): 100 (12) [М], 85 (14), 58 (34), 57 (24), 43 (100).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al₂O₃ catalyst / W. K. O'Keefe, M. Jiang, F. T. T. Ng, G. L. Rempel // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – Vol. 60, № 15. – P. 4131-4140.
2. Basale, R. M. B. Selective catalytic hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol: investigation of the role of the promoter / R. M. B. Basale – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2013. – 157 p.
3. Branco, J. B. Reduction and catalytic behaviour of heterobimetallic copper-lanthanide oxides / J. B. Branco, D. Ballivet-Tkatchenko, A. P. de Matos // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 164, № 1-2. – P. 399-406.
4. Mesityl oxide reduction by using acid-modified phonolite supported NiW, NiMo, and CoMo catalysts / J. M. H. Herrador [et al] // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11, № 9. – P. 1-17.
5. A Pd-Np/Ac-catalyzed transfer-hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone using sodium formate as hydrogen donor / Dadan Sumiarsa [et al] // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 64, № 9. – P. 4843-4847.
6. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated ketones to α , β -unsaturated alcohols on gold-supported catalysts / C. Milone [et al] // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 222, № 2. – P. 348-356.
7. Rhodium (I) complexes with N-heterocyclic carbenes bearing a 2,3,4,5-tetraphenylphenyl and its higher dendritic frameworks / Hiromichi Sato [et al] // *Chemical communications*. – 2007. – № 3. – P. 269-271.
8. Alotaibi, M. A. Hydrogenation of methyl isobutyl ketone over bifunctional Pt-zeolite catalyst / M. A. Alotaibi, E. F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 293. – P. 141-144.

9. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and hydrogen over Pd/(Nb₂O₅/SiO₂) catalysts / Y. Z. Chen, B. J. Liaw, H. R. Tan, K. L. Shen // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 205, № 1-2. – P. 61-69.

10. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite / C. R. Ho, S. Zheng, S. Shylesh, A. T. Bell // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 365. – P. 174-183.

11. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XXII. Исследование процесса гидрирования циклоолефинов в трехфазной системе в присутствии нанесенных наночастиц металлов переменной валентности / Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, К. В. Щербакова, Н. В. Немцева, Е. В. Шишкин // *Журнал общей химии*. – 2019. – Т. 89, № 10. – С. 1479-1485.

12. Изучение процесса гидрирования фурфурола в присутствии нанесенных на MgO медных и кобальтовых катализаторов / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. М. Ширханян, Т. А. Гендлер, В. В. Шемет // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. №5 (240) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2020. – С. 7-10. – (Серия «Химия / технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»).

13. Изучение процессов гидрирования непредельных монотерпенов в парогазовой фазе в присутствии нанесенных на γ -Al₂O₃ наночастиц никеля / Ю. В. Попов, Н. В. Немцева, К. В. Щербакова, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков // *Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. №5 (240) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2020. – С. 11-15. – (Серия «Химия / технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»).

REFERENCES

1. Liquid phase kinetics for the selective hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone in acetone over a Pd/Al₂O₃ catalyst / W. K. O'Keefe, M. Jiang, F. T. T. Ng, G. L. Rempel // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – Vol. 60, № 15. – P. 4131-4140.
2. Basale, R. M. B. Selective catalytic hydrogenation of α , β -unsaturated aldehyde to unsaturated alcohol: investigation of the role of the promoter / R. M. B. Basale – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2013. – 157 p.
3. Branco, J. B. Reduction and catalytic behaviour of heterobimetallic copper-lanthanide oxides / J. B. Branco, D. Ballivet-Tkatchenko, A. P. de Matos // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 164, № 1-2. – P. 399-406.
4. Mesityl oxide reduction by using acid-modified phonolite supported NiW, NiMo, and CoMo catalysts / J. M. H. Herrador [et al] // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11, № 9. – P. 1-17.
5. A Pd-Np/Ac-catalyzed transfer-hydrogenation of mesityl oxide to methyl isobutyl ketone using sodium formate as hydrogen donor / Dadan Sumiarsa [et al] // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2021. – Vol. 64, № 9. – P. 4843-4847.
6. Selective hydrogenation of α , β -unsaturated ketones to α , β -unsaturated alcohols on gold-supported catalysts / C. Milone [et al] // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 222, № 2. – P. 348-356.
7. Rhodium (I) complexes with N-heterocyclic carbenes bearing a 2,3,4,5-tetraphenylphenyl and its higher dendritic frameworks / Hiromichi Sato [et al] // *Chemical communications*. – 2007. – № 3. – P. 269-271.
8. Alotaibi, M. A. Hydrogenation of methyl isobutyl ketone over bifunctional Pt-zeolite catalyst / M. A. Alotaibi, E. F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 293. – P. 141-144.

9. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and hydrogen over Pd/(Nb₂O₅/SiO₂) catalysts / Y. Z. Chen, B. J. Liaw, H. R. Tan, K. L. Shen // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 205, № 1-2. – P. 61-69.

10. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite / C. R. Ho, S. Zheng, S. Shylesh, A. T. Bell // *Journal of Catalysis*. – 2018. – Vol. 365. – P. 174-183.

11. Kolloidnye i nanorazmernye katalizatory v organicheskom sinteze. XXII. Issledovanie processa gidrirovaniya cikloolefinov v tryohfaznoj sisteme v prisutstvii nanesyonnyh nanochastic metallov peremennoj valentnosti / D. N. Nebykov, Yu. V. Popov, V. M. Mohov, S. E. Latyshova, K. V. Shcherbakova, N. V. Nemceva, E. V. Shishkin // *Zhurnal obschey himii*. – 2019. – T. 89, № 10. – С. 1479-1485

12. Izychenie processa gidrirovaniya furfurola v prisutstvii nanesyonnyh na MgO mednyh i kobaltovyh katalizatorov / Yu. V. Popov, V. M. Mohov, D. N. Nebykov, P. M. Shyrhanyan, T. A. Gendler, V. V. Shemet // *Izvestiya VolgGTU : mejvuz. sb. nauch. st. № 5 (240) / VolgGTU*. – Volgograd, 2020. – S. 11-15. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»).

13. Izychenie processov gidrirovaniya nepredelnyh monoterpenov v parogazovoi faze v prisutstvii nanesyonnyh na γ -Al₂O₃ nanochastic nikelya. / Yu. V. Popov, N. V. Nemtseva, K. V. Shcherbakova, V. M. Mohov, D. N. Nebykov // *Izvestiya VolgGTU : mejvuz. sb. nauch. st. № 5 (240) / VolgGTU*. – Volgograd, 2020. – S. 11-15. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»).

D. N. Nebykov, Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, E. V. Shepotko, D. S. Kos'yanenko

STUDY OF THE PROCESS OF HYDRATION OF MESITYL OXIDE IN THE PRESENCE OF NANOCATALYZERS

Volgograd State Technical University

Abstract: The process of mesityl oxide hydrogenation in the presence of a nickel catalyst prepared by impregnating a support with an aqueous solution of the corresponding salt in a displacement reactor in a gas-liquid-solid catalyst system has been studied. It has been established that the use of the catalyst used in the work makes it possible to selectively obtain methyl isobutyl ketone with complete conversion of mesityl oxide in the temperature range 70–100 °C.

Keywords: hydrogenation, catalysis, nanoparticles, nickel, mesityl oxide, methyl isobutyl ketone.