

УДК 544.472.2+549.691.1+547.535.3

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГОМОКОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА В МЕЗИТИЛЕН

© 2023 г. В. Ю. Кирсанов^{1,2,*}, Н. Г. Григорьева^{1,**}, Б. И. Кутепов¹, Л. Ф. Коржова², С. Г. Карчевский², А. А. Усманова¹, К. Ф. Коледина¹, И. М. Губайдуллин¹

¹ Институт нефтехимии и катализа — обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН (ИНК УФИЦ РАН, Уфа, Башкортостан, 450075 Россия

² АО «Институт Нефтехимпереработки», Уфа, Башкортостан, 450065 Россия

* E-mail: zorge31-3@mail.ru; **E-mail: ngg-ink@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023

После доработки 24.10.2023

Принята к публикации 15.02.2024

Исследованы каталитические свойства мезопористого аморфного титаносиликата Ti–Si в условиях гомоконденсации ацетона при 250–350°C и массовой скорости подачи сырья 0.5–10 ч⁻¹. Конверсия ацетона составляла 13–52 мас. %, селективность по мезитилену 52–70 мас. %. На основе экспериментально разработанной схемы химических превращений построена кинетическая модель, включающая 10 стадий и учитывающая влияние воды. Восстановление значений кинетических параметров реализовано в виде задачи глобальной оптимизации, что позволило определить кинетические константы, адсорбционную константу, энергию активации и теплоту адсорбции воды.

Ключевые слова: ацетон; конденсация; мезопористый титаносиликат; мезитилен; параллельно-последовательный механизм; кинетическая модель

DOI: 10.56304/S2414215823020053; EDN: TKEJUF

Альдольно-кетоновая конденсация ацетона, сопровождающаяся образованием новых C–C-связей, — одна из фундаментальных реакций в органическом синтезе; используется для получения большого количества соединений, представляющих промышленный интерес. В частности, в результате

гомоконденсации ацетона могут быть получены такие важнейшие реагенты, как диацетоновый спирт, оксид мезитила, линейные фороны, изофорон, ди- и триметилфенолы, триметилбензолы [1–4]. Среди последних наиболее значимым соединением является мезитилен — прекурсор в производстве антиоксидантов, термостабилизаторов полимеров, регуляторов роста растений, красителей, взрывчатых веществ [5–10].

К классическим методам получения мезитилена относят: выделение из нефтяной и коксохимической фракции C₉-углеводородов; очистка технических фракций углеводородного сырья [11, 12]; изомеризация псевдокумола [13]. Основным недостатком этих методов — использование сырья, содержащего смесь нескольких изомеров алкилбензолов, близких по температуре кипения к мезитилену, что не позволяет обеспечить получение целевого продукта с необходимой степенью чистоты, усложняет и удорожает аппаратное оформление процесса.

В связи с этим внимание исследователей привлекает гетерогенно-каталитическая конденсация

Сокращения и обозначения

АЦ — ацетон;

Ti–Si — титаносиликат;

МЗН — мезитилен;

ОМ — оксид мезитила;

изо-ОМ — изо-оксид мезитила;

Ф — фороны;

УК — уксусная кислота;

АБ — алкенилбензолы;

УВ — углеводороды;

ИПС — изопропиловый спирт;

ЦГ — циклогексан;

МИБК — метилизобутилкетон;

СОНДУ — система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений;

Q_m — массовая скорость подачи сырья, ч⁻¹

ацетона для получения мезитилена [14–22], нивелирующая изъяны классических методов. Конденсационный метод позволяет использовать дешевый и доступный ацетон и получать мезитилен с нужной степенью чистоты [23–32].

В некоторых исследованиях предприняты попытки построения математической модели процесса гомоконденсации ацетона. Так, S. Ordóñez с сотрудниками в работе [5] исследовали влияние морфологии различных алюмосиликатов (МСМ-41, MFI, BEA) на кислотно-катализируемое превращение ацетона в мезитилен, а также изучили роль молекулярного водорода в процессе улучшения каталитической стабильности рассматриваемых цеолитов. Изменение конверсии ацетона и математический коэффициент детерминации рассчитывали по регрессионной модели, что не позволяет полностью оценить кинетическую модель процесса.

Группа китайских ученых представила [33] кинетическую модель синтеза изофоруна путем самоконденсации ацетона в присутствии КОН. Показано, что схема химических превращений состоит из восьми стадий (шесть из них являются обратимыми), учтены побочные продукты с высокими температурами кипения; при этом стадия образования мезитилена отсутствует. В кинетической модели использовано предположение о том, что все реакции имеют первый порядок по КОН.

P. J. Darda с коллегой [34] провели моделирование получения изофоруна в реакционно-ректификационной колонне с использованием гидроксида калия в качестве катализатора. Схема химических превращений включает восемь стадий без учета стадии формирования мезитилена. Математическая модель системы состоит из десяти дифференциально-алгебраических уравнений, дополнена уравнениями материальных балансов. Адсорбционные параметры в модели не рассматривались.

Исследование [35] посвящено определению факторов, влияющих на селективность конденсации кетонов, в том числе и ацетона, в присутствии кислотных и основных катализаторов. Рассмотрены моно- и бимолекулярные кинетические модели Ленгмюра–Хиншельвуда, а также бимолекулярная одноцентровая модель Элея–Ридела. В данных моделях учитывается константа адсорбции ацетона.

Обращает на себя внимание работа [36], в которой рассматривается селективное превращение ацетона в изобутен и уксусную кислоту на алюмосиликатах. Показана кинетическая связь между маршрутами, катализируемыми брэнстедовскими кислотными центрами, и маршрутами свободнорадикального β -расщепления промежуточных C_6 -алкенов. Эти два маршрута определяют уравне-

ние скорости с тремя аддитивными членами. При установлении скоростей не учитывалась константа адсорбции.

В связи с тем, что приведенные выше работы по математическому моделированию процесса гомоконденсации ацетона имеют ряд упущений, целью настоящего исследования является построение кинетической модели реакции гомоконденсации ацетона до мезитилена в присутствии мезопористого аморфного титаносиликата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и катализаторы. В работе использовали ацетон (ч., ГОСТ 2603-79, АО «ЭКОС-1», Россия); оксид мезитила (97.0%, «Sigma-Aldrich», США), изопропиловый спирт (х.ч., ТУ 2632-181-44493179-2014, АО «ЭКОС-1», Россия). В качестве инертного компонента использовали циклогексан (ЦГ) (99.9%, «Acros Organics», Бельгия). Газообразный азот (ос.ч., 1 сорт, 99.999%, ООО «Паритет», Россия) применяли без дополнительной очистки.

В качестве катализатора применяли мезопористый аморфный титаносиликат, со слабыми кислотными свойствами [37], приготовленный золь-гель методом с использованием смеси олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты этилсиликат-40 (ТУ 2435-427-05763441-2004) и спиртовых растворов тетраэтоксититана $Ti(OC_2H_5)_4$ (99.9%, «Acros Organics»). Методика заключалась в следующем: к водно-спиртовому раствору этилсиликата-40 при 20–25°C и интенсивном перемешивании добавляли в течение 25–30 мин необходимое количество спиртового раствора $Ti(OC_2H_5)_4$. Образовавшийся алкоголь выдерживали при 58–62°C в течение 24 ч. Стадию гидролиза осуществляли при различных значениях pH путем добавления спиртовых растворов азотной кислоты (pH 3) и аммиака (pH 10). Полученный образец подвергали термической обработке в атмосфере воздуха сначала при 120, а затем 550°C в течение 8 и 6 ч соответственно. Титаносиликат измельчали до частиц фракционного состава 0.5–1.4 мм. Характеристики катализатора: удельная поверхность $S_{уд} = 505 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезопор $V_{\text{мезо}} = 0.92 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор $V_{\text{микро}} = 0.05 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор $D_{\text{ср}} = 5 \text{ нм}$, концентрация титана $C_{Ti} = 1.9 \text{ мас. \%}$.

Каталитические испытания. Исследования проводили на лабораторной проточной установке Combi Flow в реакторе (внутренний объем 5 см³) с неподвижным слоем катализатора (2 г), в интервале температур 250–350°C, атмосферном давлении, при удельных массовых расходах всех видов сырья 0.5–10 ч⁻¹. Перед началом опыта катализатор в тече-

ние 1 ч продували азотом при температуре реакции. Продолжительность опыта 1 ч.

Качественный и количественный анализ реакционной массы проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 (фирма Shimadzu, Япония), хроматограф которого снабжен капиллярной колонкой ZB-5MS с параметрами $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$; температурный режим термостата $40^\circ\text{C} — 1 \text{ мин}$; нагрев $12^\circ\text{C} / \text{мин}$ до 110°C , $110^\circ\text{C} — 3 \text{ мин}$; нагрев $15^\circ\text{C} / \text{мин}$ до 280°C , $280^\circ\text{C} — 10 \text{ мин}$. Масс-спектрометр — квадрупольный, с электронной ионизацией, энергия ионизации 70 эВ, диапазон сканирования m/z 10–350, время сканирования диапазона m/z 0,22 с, температура ионного источника 200°C , температура инжектора хроматографа 250°C , температура интерфейса 250°C , деление потока от 1:40 до 1:120. Относительные факторы отклика были определены на основании анализа искусственных смесей основных компонентов (ацетон, оксид мезитила, мезитилен, изофорон, диметилфенол, углеводороды, уксусная кислота).

Математическая обработка результатов. Построение кинетической модели состояло из прямой и обратной задачи. Для расчета использовали пакет прикладных программ MatLab. Прямая задача представляла собой жесткую систему дифференциальных уравнений, поэтому решение находили с помощью одношагового метода ode23s, использующего модифицированную формулу Розенброка 2-го порядка [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение гомоконденсации ацетона на аморфном мезопористом титаносиликате. В результате превращений ацетона (АЦ) в присутствии титаносиликата (Ti–Si) образуется реакционная смесь, содержащая следующие классы соединений: моноароматические углеводороды — $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{12}$ (мезитилен, МЗН), $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (алкенилбензолы) и $\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ (диалкенилбензолы); линейные и циклические олефины — C_4H_8 (бутен), $\Sigma\text{C}_7\text{H}_{12}$ (диметилциклопентадиены), $\Sigma\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (тетраметилциклогексены) и $\Sigma\text{C}_{13}\text{H}_{20}$; непредельные кетоны — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (оксид мезитила, ОМ) и *изо*-оксид мезитила (*изо*-ОМ); линейные и циклические фороны, $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$; уксусную кислоту ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, УК). Компоненты реакционных смесей сгруппированы исходя из подобия путей их образования, и приведены в таблицах и на схемах в сумме (Σ).

Для изучения кинетических закономерностей был выбран интервал температур $250\text{--}350^\circ\text{C}$. По мере увеличения массовой скорости подачи сырья (Q_m) с 0.5 до 10 ч^{-1} конверсия АЦ снижается с 37 до

13 мас. % при 250°C и с 52 до 18 мас. % при 350°C . Селективность реакции по МЗН составляет 55–70 мас. %. Данные по гомоконденсации ацетона в мезитилен в присутствии Ti–Si приведены в табл. 1.

Основные продукты, снижающие селективность реакции по МЗН, — алкенилбензолы $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$, содержание которых увеличивается с ростом температуры. Повышение температуры реакции способствует процессам изомеризации, как по двойной C=C-связи, так и при внутримолекулярной перегруппировке метильных фрагментов в бензольном кольце. Так, при 400°C образуются изомеры МЗН — 1,2,4- и 1,2,3-триметилбензолы, происходит увеличение числа изомеров других углеводородов, появляются продукты гидрирования.

Исследование состава реакционной массы, включающее идентификацию микропримесей, позволяет предположить принципиальную схему химических превращений (рис. 1).

При гомоконденсации АЦ может образоваться только один непредельный кетон — ОМ. Реакция изомеризации ОМ приводит к образованию *изо*-ОМ. Присутствие в реакционной смеси этих двух компонентов, а также следов бутена и УК свидетельствует о взаимодействии двух молекул АЦ, приводящем к образованию интермедиата $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2]$, с последующим быстрым отщеплением от него воды (формирование ОМ), а также разложением этой структуры в бутен и УК (маршрут I, рис. 1). Наличие в реакционной смеси МЗН, примесей $\Sigma\text{C}_7\text{H}_{12}$ и $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ говорит о соконденсации АЦ с ОМ (*изо*-ОМ), в результате чего образуется интермедиат $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2]$, от которого отщепляется вода (получение МЗН), а также о разложении этой структуры в $\Sigma\text{C}_7\text{H}_{12}$ и УК (маршрут II, рис. 1).

Аналогичным образом протекает гомоконденсация ОМ, заканчивающаяся образованием $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (маршрут III, рис. 1). Примеси $\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ и $\Sigma\text{C}_{13}\text{H}_{20}$, вероятнее всего, получаются в результате взаимодействия ОМ с $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (маршрут IV, рис. 1).

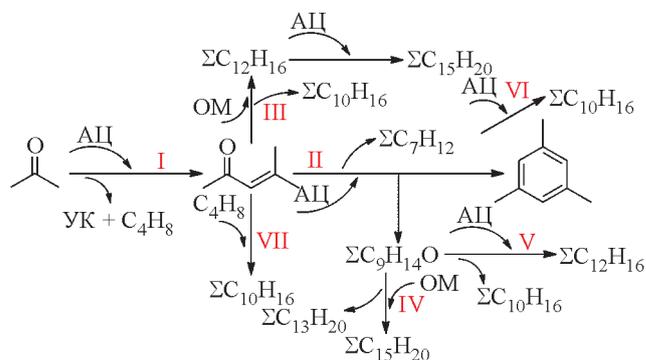


Рис. 1. Принципиальная схема химических превращений при синтезе мезитилена из ацетона.

Таблица 1. Гомоконденсация ацетона в мезитиле в присутствии Ti–Si

$Q_m, \text{ч}^{-1}$	Состав реакционной смеси, мас. %									
	C_4H_8	АЦ	УК	ОМ	$\Sigma\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	МЗН	$\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	$\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$	H_2O
250°C										
0.5	0.2	62.7	0.4	0.8	0.4	0.0	18.5	3.7	2.0	11.3
1	0.1	70.9	0.3	0.9	0.5	0.0	14.7	2.7	1.3	8.6
2	0.1	75.5	0.2	1.3	0.4	0.0	11.8	2.4	1.1	7.2
6	0.1	83.1	0.1	1.8	0.3	0.0	7.4	1.6	0.8	4.8
10	0.0	86.8	0.0	2.0	0.3	0.0	5.6	1.1	0.5	3.7
300°C										
0.5	0.5	56.2	0.6	1.3	0.4	0.0	21.2	4.4	2.3	13.1
1	0.4	64.4	0.5	1.5	0.6	0.0	17.4	3.2	1.5	10.5
2	0.5	69.5	0.5	1.9	0.4	0.0	14.1	2.9	1.3	8.9
6	0.7	79.2	0.4	2.5	0.3	0.0	8.4	1.8	0.9	5.8
10	0.4	84.3	0.3	2.5	0.3	0.0	6.2	1.2	0.5	4.3
350°C										
0.5	0.6	47.9	0.6	1.5	0.5	0.0	25.3	5.2	2.8	15.6
1	0.9	59.0	0.7	1.8	0.6	0.0	19.7	3.6	1.7	12.0
2	0.5	63.9	0.5	2.3	0.5	0.0	16.8	3.4	1.6	10.5
6	0.6	76.6	0.5	2.8	0.4	0.0	9.6	2.0	1.0	6.5
10	0.7	81.7	0.5	2.9	0.3	0.0	7.0	1.4	0.6	4.9

Появление в реакционной массе непредельных кетонов и углеводородов создает предпосылки к дополнительным маршрутам формирования наблюдаемых компонентов. Например, ингредиенты $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ могут быть получены как при конденсации АЦ с $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, так и при конденсации ОМ с бутеном (маршруты V, VI, рис. 1).

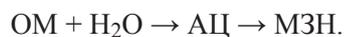
На рис. 2 приведены структуры идентифицированных в реакционной массе непредельных кетонов $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, алкенилбензолы $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$.

Разработка схемы химических превращений.

Для разработки схемы были проведены опыты, в которых в качестве сырья использовали смеси следующего состава: ОМ + изопропиловый спирт (ИПС)

(50 мас. %); ОМ + циклогексан (ЦГ) (80 мас. %); АЦ + ОМ (20 мас. %) при 350°C и $Q_m = 1 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 3).

Так, для оценки дегидратирующей способности Ti–Si использовали искусственную смесь ОМ + ИПС (50 мас. %, индикатор 2 на рис. 3). Каталитическое превращение этой смеси показало высокую активность Ti–Si в отщеплении воды: полное превращение спирта и появление воды в реакционной массе (~23 мас. %). Отметим, что основным продуктом в катализате являлся АЦ (~38 мас. %), наличие которого говорит о взаимодействии ОМ с водой. Появление АЦ инициирует вторичную реакцию конденсации ОМ с АЦ в МЗН:



Идентифицированные в реакционной смеси $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ свидетельствуют о протекании реакции гомоконденсации ОМ.

Таким образом, в присутствии Ti–Si реакция конденсации ацетона в мезитилоксид является обратимой. Отметим, что в [39] упоминается ретроконденсация ОМ на TiO_2 .

Трансформацию ОМ в присутствии Ti–Si изучали также на смеси ОМ + ЦГ (80 мас. %), инди-

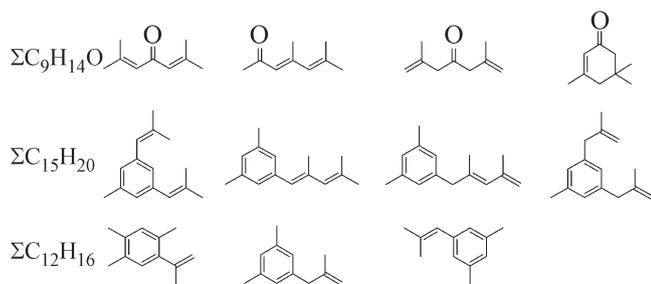


Рис. 2. Примеры структур, относящихся к групповым компонентам $\Sigma\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, $\Sigma\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ и $\Sigma\text{C}_{15}\text{H}_{20}$.

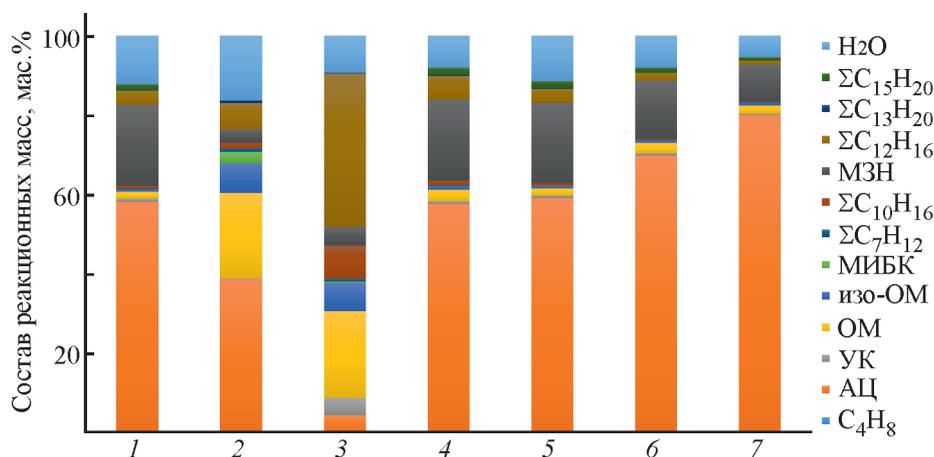


Рис. 3. Конденсация ацетона (АЦ) и смесей, содержащих ацетон, оксид мезитила (ОМ) и воду, в присутствии Ti–Si при 350°C и $Q_m = 1 \text{ ч}^{-1}$.

Столбцы-индикаторы: 1 — АЦ; 2 — ОМ + ИПС (50 мас. %); 3 — ОМ + ЦГ (80 мас. %); 4 — АЦ + ОМ (20 мас. %); 5–7 — АЦ + H₂O (1, 5, 10 мас. %). Состав реакционных масс для индикаторов 5–7 приведен без учета воды в сырье.

тор 3 на рис. 3. В этом случае наблюдаемое активное превращение ОМ приводит к получению в качестве основных продуктов изомеров алкенилбензолов $\Sigma C_{12}H_{16}$ (~40 мас. %). Значительно меньше образуется циклоолефинов $\Sigma C_{10}H_{16}$ и УК (~8.5 мас. % и 4.5 мас. % соответственно). Вероятно, скорость реакции дегидратации до $\Sigma C_{12}H_{16}$ превышает скорость реакции образования $\Sigma C_{10}H_{16}$. Выделяющаяся при гомоконденсации ОМ вода вызывает вторичные реакции образования АЦ и МЗН.

Для уточнения протекающих превращений при совместном присутствии АЦ и ОМ в реакционной массе использовали смесь АЦ + ОМ (20 мас. %). Исследования показали, что состав реакционной массы мало отличается от состава продуктов конденсации АЦ, за исключением меньшего содержания воды и большего содержания побочных продуктов (индикатор 4 на рис. 3).

Таким образом, экспериментально было показано, что ОМ участвует не только в ключевой реакции образования МЗН и ретроконденсации, но и является источником основных побочных продуктов (рис. 4).

Типичный продукт гомоконденсации АЦ – вода. В зависимости от условий проведения эксперимента

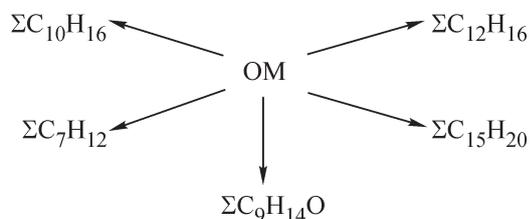


Рис. 4. Превращения оксида мезитила на Ti–Si.

ее содержание составляет от 3 до 15 мас. %. Влияние воды на каталитические свойства Ti–Si изучали на примере смесей АЦ + H₂O (1 мас. %), АЦ + H₂O (5 мас. %), АЦ + H₂O (10 мас. %) (индикаторы 5–7, рис. 3). Проведенные опыты позволили установить, что с повышением содержания H₂O конверсия АЦ снижается; при этом значительных изменений в селективности не происходит, поскольку уменьшается содержание каждого продукта реакции, что говорит о замедлении водой всех процессов, происходящих на поверхности катализатора.

Поскольку некоторые идентифицированные компоненты присутствуют в малых количествах, с целью кинетической обработки экспериментов их объединили в группы, исходя из общности путей их образования. Так, ОМ представляет собой сумму ОМ, изо-ОМ и метилизобутилкетона (МИБК); углеводороды состава $C_{13}H_{20}$ объединены с $\Sigma C_{15}H_{20}$, C_7H_{12} вошли в $\Sigma C_9H_{14}O$.

Полученные результаты и сделанные допущения позволяют представить стадии химических превращений реакции гомоконденсации АЦ в присутствии катализатора Ti–Si следующим образом (табл. 2): обратимые реакции конденсации АЦ в ОМ (стадии 1 и 9) и фороны (стадии 2 и 10); необратимая соконденсация АЦ с ОМ в МЗН (стадия 3); вторичные реакции, приводящие к образованию побочных продуктов (стадии 4–8).

Построение кинетической модели. Прямая и обратная задачи. В ходе химической реакции происходит изменение концентраций реагирующих веществ во времени в зависимости от начальных концентраций исходных компонентов, температуры опыта и массового расхода сырья.

Таблица 2. Стадии химических превращений каталитического синтеза мезитилена

№ стадии	Стадия
1, 9	$2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
2, 10	$2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{12} (\text{X}_4) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{16} (\text{X}_5) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
5	$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{16} (\text{X}_5) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
6	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_2\text{O} (\text{X}_6) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
7	$2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 (\text{X}_7) + \text{C}_4\text{H}_8 (\text{X}_8)$
8	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{C}_4\text{H}_8 (\text{X}_9) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{16} (\text{X}_9) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, т. е. задачу Коши (уравнение (1)), с начальными условиями: при $\tau = 0$, $x_i(0) = x_i^0$;

$$\frac{dx_i}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = \sum_{j=1}^J v_{ij}w_j, \quad i = 1, \dots, I; \quad (1)$$

где x_i — концентрация реагентов реакции, мол. дол.; Q_m — удельная массовая скорость подачи сырья, ч^{-1} ; v_{ij} — стехиометрические коэффициенты; J — количество стадий; I — количество веществ; w_j — скорость j -й стадии, ч^{-1} .

Изменение состава реакционной смеси каталитической реакции сопровождается изменением количества молей. Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов. Уравнение, учитывающее изменение количества молей реакционной смеси N , имеет вид (уравнение (2)) [39]:

$$\frac{dN}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)}; \quad N(0) = N^0. \quad (2)$$

Ввиду того, что на скорость реакции влияет образующаяся в ходе конденсации вода, кинетические уравнения дополняются соответствующим знаменателем — уравнение (3).

$$w_j = \frac{K_j \prod_{i=1}^I \left(\frac{x_i}{N}\right)^{\alpha_{ij}} - K_{-j} \prod_{i=1}^I \left(\frac{x_i}{N}\right)^{\beta_{ij}}}{1 + K_{j+1}x_i}, \quad (3)$$

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right),$$

где E_j — энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R — 2 ккал/(моль К); T — температу-

ра, К; α_{ij} — отрицательные элементы матрицы (v_{ij}), β_{ij} — положительные элементы (v_{ij}), k_j — константа скорости j -той стадии, ч^{-1} , k_j^0 — предэкспоненциальные множители, ч^{-1} , k_{j+1} — константа адсорбции, x_i — концентрация i -го реагента, приводящего к торможению реакции.

Определение значений кинетических параметров ведется на основе решения обратной задачи в виде задачи оптимизации для функционала отклонения экспериментальных данных концентраций компонент от расчетных значений. Функционал минимизации имеет вид (уравнение (4)) [40–42]:

$$EE(k_j) = \sum_{i=1}^I \sum_{p=1}^P \frac{|x_{i,p}^{\text{эксп}} - x_{i,p}^{\text{расч}}|}{x_{i,p}^{\text{эксп}}} \rightarrow \min, \quad (4)$$

где P — количество опытов для каждого компонента; $x_{i,p}^{\text{эксп}}$ и $x_{i,p}^{\text{расч}}$ — экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов.

Для решения обратной кинетической задачи применялся генетический алгоритм глобальной оптимизации. Условием выхода из алгоритма являлось минимальное изменение значения функционала (уравнение (4)).

Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических констант k_j и адсорбционной константы k_{11} при температурах 250, 300 и 350°C, а также величины энергий активации E_j и теплоты адсорбции воды Q приведены в табл. 3.

Полученные параметры кинетической модели гомоконденсации АЦ в МЗН позволяют выделить некоторые особенности протекания реакций на Ti-Si. Энергии активации стадий 1–9 не велики, не превышают 15 ккал/моль, что свидетельствует об устойчивости инициирующих процесс карбкатионов. В стадиях 1–4 и 7, протекающих с участием ацетона, с увеличением температуры константы скоростей увеличиваются существенно (минимум в 1.5 раза), а в стадиях 5, 6, 8 и 9 с участием ОМ рост

Таблица 3. Параметры кинетической модели гомоконденсации ацетона в мезитилен на Ti–Si

Номер стадии	k_j (250°C), ч ⁻¹	k_j (300°C), ч ⁻¹	k_j (350°C), ч ⁻¹	E_j , ккал/моль
1	0.315	0.746	1.400	9.750
2	3.180	5.240	10.600	7.810
3	9.950	16.2	25.100	6.020
4	0.200	0.728	1.730	14.100
5	101.000	102.000	102.800	0.120
6	73.100	80.100	89.700	1.330
7	0.058	0.150	0.400	12.600
8	38.100	38.800	40.000	0.310
9	0.155	0.170	0.180	0.980
10	0.0005	0.020	0.050	30.500
Адсорбционная константа k_{11}	13.300	13.400	14.900	$Q = 0,700$ ккал/моль

незначительный. В то же время, именно для данных реакций значения энергии активации минимальны. Наблюдаемая разница в E_j позволяет полагать, что стадии 5, 6, 8 и 9 инициируются более стабильным, вследствие резонанса карбонильной группы с сопряженной двойной связью, карбкатионом из ОМ. На стадию 10, с участием более крупной молекулы $C_9H_{14}O$, вероятно влияет не только стабильность карбкатиона, что приводит к самому большому значению энергии активации.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что кинетическая модель (уравнение (4)) с параметрами, указанными в табл. 3, позволяет воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности количественного анализа.

На рис. 5 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) расходования ацетона, образования мезитилена, промежуточного и побочного продуктов. Представленная модель позволяет также оценить влияние температуры на каталитическую активность Ti–Si, а именно, на содержание ацетона и мезитилена в реакционной массе (рис. 6).

Разработанная модель позволяет наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ (АЦ, ОМ и МЗН) с увеличением содержания реакционной воды (рис. 7). Повышение концентрации воды до 30 мас. % ведет к значительному уменьшению скорости изменения концентрации для МЗН и увеличению для АЦ и ОМ (в 9–12 раз).

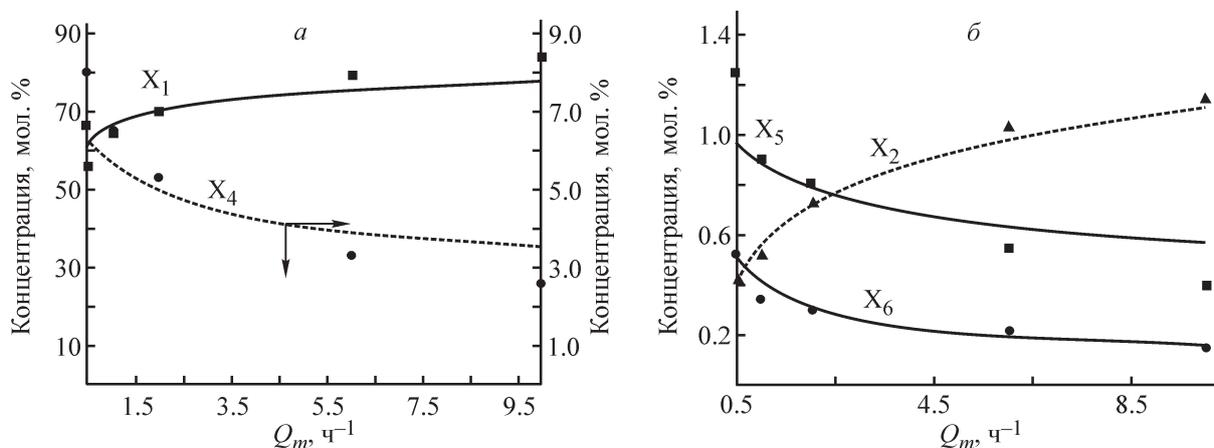


Рис. 5. Кинетические зависимости изменения концентраций соединений при $T = 250^\circ\text{C}$ в присутствии Ti–Si (сплошные линии — расчетные данные, маркеры — экспериментальные данные): ацетон (X_1) и мезитилен (X_4) (а); оксид мезитила (X_2), $\Sigma C_{12}H_{16}$ (X_5) и $\Sigma C_{15}H_{20}$ (X_6) (б).

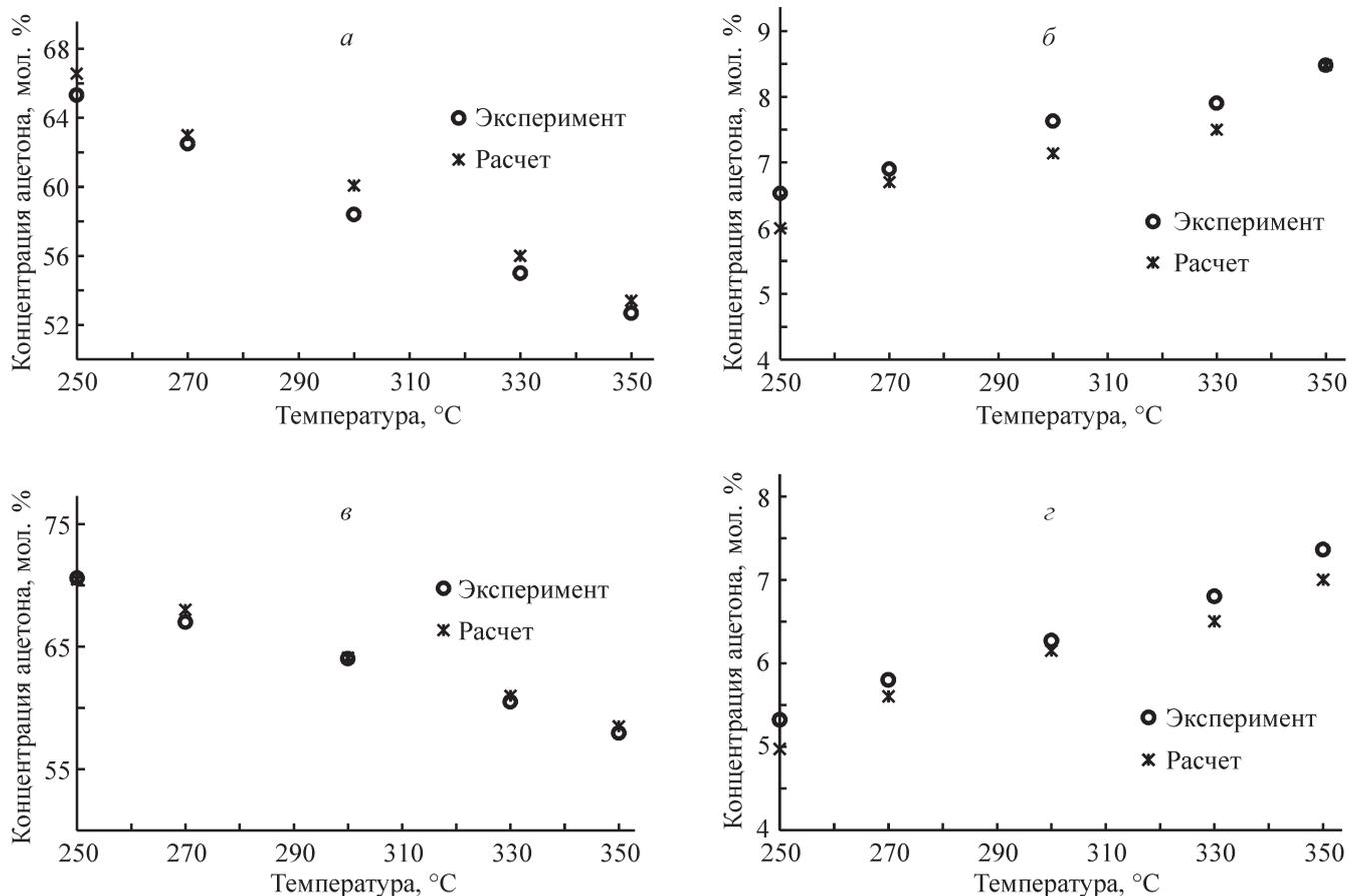


Рис. 6. Зависимость содержания ацетона и мезитилена в реакционной массе при конденсации ацетона на катализаторе Ti-Si от различной скорости подачи сырья: *a, б* — 1 ч⁻¹; *в, г* — 2 ч⁻¹.

Вследствие увеличения содержания воды падают также и скорости стадий (рис. 8). При этом наиболее сильно концентрация воды сказывается на скоростях

стадий 1–3 (стадии формирования ОМ, ΣC₉H₁₄O, МЗН), значения которых уменьшаются более чем в 10 раз.

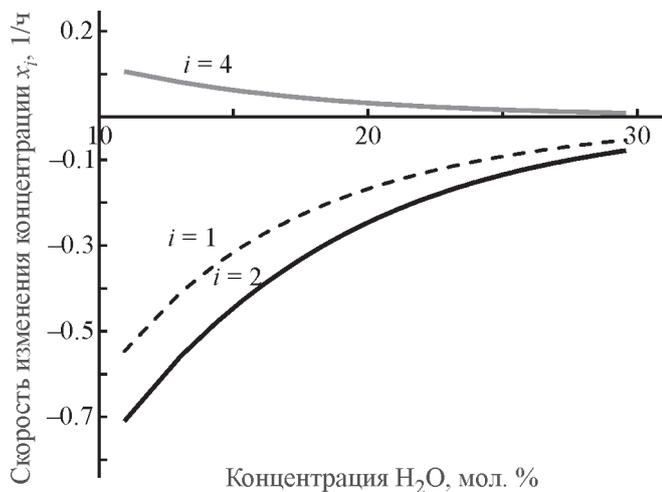


Рис. 7. Зависимость скоростей изменения концентраций АЦ ($i = 1$), ОМ ($i = 2$) и МЗН ($i = 4$) от содержания воды при 250°C.

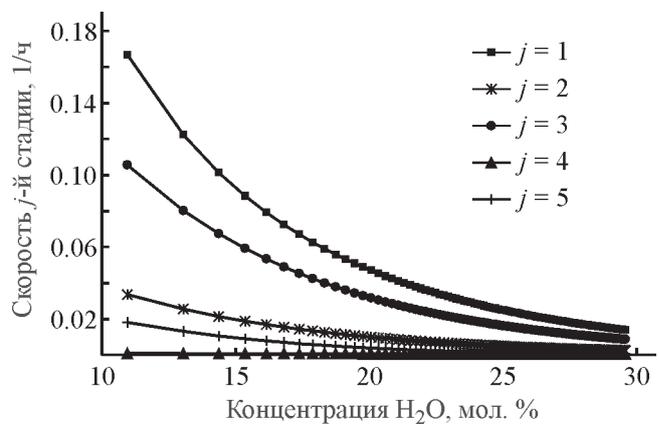


Рис. 8. Зависимость скоростей стадий w_j по (4) от содержания воды при 250°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс конденсации ацетона на мезопористом аморфном титаносиликате Ti–Si. Катализатор проявляет высокую активность, позволяя достигать 50%-ную конверсию ацетона и 70%-ную селективность по мезитилену. Промежуточный продукт ОМ участвует не только в ключевой реакции образования МЗН и ретроконденсации, но и является источником основных побочных продуктов. Описана схема химических превращений, включающая две обратимые и восемь необратимых стадий, и оценено влияние воды на скорости протекания стадий. Кинетическая модель позволяет воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности количественного анализа, а также оценить влияние температуры на активность Ti–Si и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ (ацетон, оксид мезитила, мезитилен) с увеличением содержания реакционной воды. Полученные параметры модели могут быть использованы при проектировании реакционных узлов промышленных схем получения мезитилена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00213.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кирсанов В. Ю., к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0671-6048>

Григорьева Н. Г., д.х.н., доц.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6451-9205>

Кутепов Б. И., д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0745-5510>

Коржова Л. Ф., к.х.н., ст. н., с.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6961-9790>

Карчевский С. Г.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6778-4872>

Усманова А. А.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6442-5831>

Коледина К. Ф., д.ф.-м.н., доц.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8555-0543>

Губайдуллин И. М. д.ф.-м.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9787-0325>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kadam S. A., Hwang A., Iglesia E. consequences of intrapore liquids on reactivity, selectivity, and stability for aldol condensation reactions on anatase TiO₂ catalysts // *ChematChem*. 2022. V. 14. N 13. e202200059. <https://doi.org/10.1002/cctc.202200059>
2. Hirota Y., Betsuno R., Hotta Y., Li X., Miyake K., Nishiyama N. Catalytic performance of Zn-containing MFI zeolites in acetone-to-aromatics reactions // *Micro. and Meso. Mat.* 2022. V. 341. 112070. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112070>
3. Wang D., Liu Zh., Liu Q. One-pot synthesis of methyl-substituted benzenes and methyl substituted naphthalenes from acetone and calcium carbide // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V. 58. N 16. P. 6226–6234. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00175>
4. Qingya L., Dong W., Zhenyu L. Method that is a kind of while preparing 3,5-xyleneols and mesitylene // Patent CN N 108083962A. 2018.
5. Quesada J., Faba L., Diaz E., Ordóñez S. Effect of catalyst morphology and hydrogen co-feeding on the acid-catalysed transformation of acetone into mesitylene // *Catal. Sci. Technol.* 2020, V. 10. P. 1356–1367. <https://doi.org/10.1039/c9cy02288k>
6. Faba L., Gancedo J., Quesada J., Diaz E., Ordóñez S. One-pot conversion of acetone into mesitylene over combinations of acid and basic catalysts // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 11650–11662. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03095>
7. Berris B. C. Phenolic antioxidant and process // Patent US N 5292969A. 1994.
8. Warner R. B., Slater J. W. Plant growth regulating method // Patent GB N 2124198A. 1984.
9. Reeve A. C. Method for producing purified trimesic acid // Patent US N 5107020A. 1992.
10. Knifton J. F., Suggitt R. M. Homogeneous ruthenium catalysts useful in the selective reduction of nitroaromatics to amines // Patent US N 3906045A. 1975.
11. Петров И. Я., Золотарев О. В., Трясунов Б. Г. Современные методы получения мезитилена: проблемы и перспективы // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2003. N 4. С. 85–95.
12. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводов. М.: Химия, 1980. 336 с.
13. Earhart H.W., Sugerma G. Alkylation and isomerization process // Patent US N 3542890A. 1970.
14. Quesada J., Faba L., Diaz E., Ordóñez S. Effect of metal modification of titania and hydrogen co-feeding on the reaction pathways and catalytic stability in the acetone aldol condensation // *J. Catal.* 2019. V. 377. P. 133–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.029>
15. Di Cosimo J. I., Díez V. K., Apesteguía C. R. Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones

- from the vapor-phase aldol condensation of acetone // *App. Catal. Gen. A.* 1996. V. 137. P. 149–166. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00289-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00289-8)
16. *Quesada J., Faba L., Díaz E., Bennici S., Auroux A., Ordóñez S.* Role of surface intermediates in the deactivation of Mg–Zr mixed oxides in acetone self-condensation: a combined DRIFT and *ex situ* characterization approach // *J. Catal.* 2015. V. 329. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.07.029>
 17. *Rusek J. J.* Biogenic fuel and method of making same // Patent US N 20120059205A1. 2012.
 18. *Lawrence T. E.* Production of mesitylene // Patent US N 2917561A. 1959.
 19. *Paulis M., Martin M., Soria D. B., Diaz A., Odriozola J. A., Montes M.* Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone // *App. Catal. Gen. A.* 1999. V. 180. P. 411–420. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00379-2)
 20. *Zamora M., López T., Asomoza M., Meléndrez R., Gómez R.* Alkaline doped TiO₂ sol–gel catalysts: Effect of sintering on catalyst activity and selectivity for acetone condensation // *Catal. Today.* 2006. V. 116. P. 234–238. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.087>
 21. *Zamora M., López T., Gómez R., Asomoza M., Meléndrez R.* Acetone gas phase condensation on alkaline metals doped TiO₂ sol-gel catalysts // *App. Surf. Science.* 2005. V. 252. P. 828–832. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.061>
 22. *Zamora M., López T., Gómez R., Asomoza M., Meléndrez R., Gomez R.* Oligomerization of acetone over titania-doped catalysts (Li, Na, K and Cs): effect of the alkaline metal in activity and selectivity // *Catal. Today.* 2005. V. 108. P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.107>
 23. *Sifniades S., Levy A. B., Bahl H.* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Seventh ed. Weinheim: Wiley–VCH, 2009. 706 p.
 24. *West R. M., Liu Z. Y., Peter M., Gärtner C. A., Dumesic J. A.* Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system // *J. Mol. Catal.* 2008. V. 296. P. 18–27. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.001>
 25. *Kikhtyanin O., Kelbichová V., Vitvarová D., Kubů M., Kubička D.* Aldol condensation of furfural and acetone on zeolites // *Catal. Today.* 2014. V. 227. P. 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.059>
 26. *Sheng X., Li N., Li G., Wang W., Wang A., Cong Y., Wang X., Zhang T.* Direct synthesis of gasoline and diesel range branched alkanes with acetone from lignocellulose // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 3707–3711. <https://doi.org/10.1039/C6GC01127F>
 27. *Goulas K. A., Gunbas G., Dietrich P. J., Sreekumar S., Grippo A. M., Chen J. P., Gokhale A. A., Toste F. D.* ABE condensation over monometallic catalysts: catalyst characterization and kinetics // *ChemCatChem.* 2017. V. 9. N 4. P. 677–684. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601507>
 28. *Ordóñez S., Díaz E., León M., Faba L.* Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C-bond formation reactions from bioorganic materials // *Catal. Today.* 2011. V. 167. P. 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.056>
 29. *Herrmann S., Iglesia E.* Elementary steps in acetone condensation reactions catalyzed by aluminosilicates with diverse void structures // *J. Catal.* 2017. V. 346. P. 134–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.011>
 30. *Karchevsky S. G., Kutepov B. I., Korzhova L. F., Grigorieva N. G., Kirsanov V. Yu., Agliullin M. R., Khazipova A. N.* Method for producing mesitylene // Patent RU N 2786738C1. 2022.
 31. *Kadam S. A., Hwang A., Iglesia E.* Consequences of intrapore liquids on reactivity, selectivity, and stability for aldol condensation reactions on anatase TiO₂ catalysts // *ChemCatChem.* 2022. V. 14. e202200059. <https://doi.org/10.1002/cctc.202200059>
 32. *Reif Ph., Gupta N. K., Rose M.* Highly stable amorphous silica-alumina catalysts for continuous bio-derived mesitylene production under solvent-free conditions // *Green Chem.* 2023. V. 25. P. 1588–1596. <https://doi.org/10.1039/d2gc04116b>
 33. *Mei J., Chen Zh., Yuan Sh., Mao J., Li H., Yin H.* Kinetics of isophorone synthesis via self-condensation of supercritical acetone // *Chem. Eng. Technol.* 2016. V. 39. P. 1867–1874. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600080>
 34. *Darda P. J., Ranade V. V.* Isophorone reactor: modelling and performance enhancement // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 207–208. P. 349–367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.137>
 35. *Li G., Ngo D. T., Yan Y., Tan Q., Wang B., Resasco D. E.* Factors determining selectivity of acid- and base-catalyzed self- and cross-condensation of acetone and cyclopentanone // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 12790–12800. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02987>
 36. *Herrmann S., Iglesia E.* Selective conversion of acetone to isobutene and acetic acid on aluminosilicates: kinetic coupling between acid-catalyzed and radical-mediated pathways // *J. Catal.* 2018. V. 360. P. 66–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.032>
 37. *Харрасов П. У.* Синтез и исследование каталитических свойств мезопористых титаносиликатов в окислении *трет*-бутилфенолов растворами пероксида водорода. Дис. ... канд. хим. наук. ФГБУН ИНК РАН, Уфа, 2017. 117 с.
 38. *Rosenbrock H. H.* Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations // *Comput. J.* 1963. V. 5. P. 329–330. <https://doi.org/10.1093/comjnl/5.4.329>
 39. *Wang Sh., Goulas K., Iglesia E.* Condensation and esterification reactions of alkanals, alkanones, and alkanols on TiO₂: Elementary steps, site requirements, and synergistic effects of bifunctional strategies // *J. Catal.* 2016. V. 340. P. 302–320. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.026>
 40. *Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М.* Кинетика и механизм каталитических реакций гидроалюминирования

- олефинов алюминийорганическими соединениями // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. N 5. С. 673–678. <https://doi.org/10.7868/S0044453716050186> [Koledina K. F., Gubaidullin I. M. Kinetics and mechanism of olefin catalytic hydroalumination by organoaluminum compounds // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. N 5. P. 914–921. <https://doi.org/10.1134/S0036024416050186>].
41. Коледина К. Ф., Коледин С. Н., Щаднева Н. А., Губайдуллин И. М. Кинетика и механизм каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 422–428. <https://doi.org/10.1134/S003602441703013X> [Koledina K. F., Koledin S. N., Shchadneva N. A., Gubaidullin I. M. Kinetics and mechanism of the catalytic reaction between alcohols and dimethyl carbonate // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. N 3. P. 442–447. <https://doi.org/10.1134/S003602441703013X>].
42. Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Коледин С. Н., Байгузина А. Р., Галлямова Л. И., Хуснутдинов Р. И. Кинетика и механизм синтеза бензилбутилового эфира в присутствии медьсодержащих катализаторов // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1668–1673 [Koledina K. F., Gubaidullin I. M., Koledin S. N., Baiguzina A. R., Gallyamova L. I., Khusnutdinov R. I. Kinetics and mechanism of the synthesis of benzylbutyl ether in the presence of copper-containing catalysts // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. N 11. P. 2146–2151. <https://doi.org/10.1134/S0036024419110141>].
-