

Є.А. Бондаренко, М.Є. Шаранда, В.В. Брей

ОДЕРЖАННЯ АЦЕТАЦЕТАЛІ ПРОПІЛЕНГЛІКОЛЮ НА ТВЕРДИХ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Інститут сорбції і проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: brei@ukr.net

Досліджено утворення 2,4-диметил-1,3-діоксолану з пропіленгліколю та ацетальдегіду на сульфокатіонітах і кислотних оксидах при 10–50 °С. Показано, що найвищий вихід (83 %) циклічної ацеталі при 84 % конверсії пропіленгліколю досягається на катіонообмінній смолі КУ-2.8.

Ключові слова: кислотний катализ, 2,4-диметил-1,3-діоксолан, пропіленгліколь, ацетальдегід, сульфокатіоніт

ВСТУП

На сьогодні, ацеталі, крім їх традиційного застосування в тонкому органічному синтезі [1], розглядаються як екологічно сприятливі добавки до автомобільних палив, які здатні підвищувати октанове число бензину [2] і покращувати властивості дизельного пального [3, 4]. Практичний інтерес становлять ацеталі, що можуть бути одержані з біоспиртів, насамперед з етанолу і гліцерину, які належать до відновлювальних блок-речовин [5], та їх похідних - оцтового альдегіду і пропіленгліколю. Так, зокрема, з етанолу та ацетальдегіду одержують 1,1-діетоксиетан, який вважається перспективною добавкою до моторних палив [6].

Цікавим класом сполук є циклічні ацеталі, зокрема діоксолани на основі поліолів і ацетальдегіду. Одним з таких є 2,4-диметил-1,3-діоксолан - циклічна ацеталь пропіленгліколю і ацетальдегіду. Цей діоксолан ($T_{\text{кип}} = 98.6$ °С) зареєстрований в міжнародному класифікаторі CAS за номером 3390-12-3, належить до категорії ароматизаторів, і може використовуватись в косметичній, харчовій, лакофарбовій галузях [7]. Обмежене застосування цієї сполуки, як розчинника і добавки до моторних палив, можна пояснити відносним дефіцитом пропіленгліколю, який одержують через гідратацію пропіленоксиду [8]. В останні роки запропоновані катализатори і технологічні схеми [9, 10] одержання пропіленгліколю через дегідрування доступного гліцерину, як побічного продукту виробництва біодизелю. Це може призвести до збільшення обсягів виробництва

пропіленгліколю і розширення сфер його застосування, у тому числі для одержання циклічних ацеталей.

Як відомо [1], взаємодія ацетальдегіду з спиртами, що приводить до утворення ацеталей, каталізується кислотами. Сьогодні такі добре відомі недоліки застосування рідких кислот, як корозія обладнання та необхідність їх нейтралізації в продуктах реакції, обумовлюють заміну рідких кислот на тверді кислотні катализатори, зокрема при одержанні ацеталей [11–13].

В цій роботі наведено результати щодо синтезу 2,4-диметил-1,3-діоксолану на кислотних оксидах і сульфокатіонітах. Певну увагу приділено ідентифікації *транс*- та *цис*-ізомерів цієї сполуки в продуктах реакції.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як катализатори було використано сульфокатіоніти Amberlyst 15 (Sigma-Aldrich), Amberlite IRC7481 (Supelco), КУ-2.8 («Азот», Черкаси), а також змішані кислотні ZrO_2-SiO_2 , $B_2O_3-Al_2O_3$ оксиди та НУ-фожазит («Реакім»). Зразки ZrO_2-SiO_2 (Zr : Si = 1:2, моль) було синтезовано за методикою, яка описана в [14]. Катализатор $B_2O_3-Al_2O_3$ (10 % B_2O_3) було синтезовано шляхом обробки оксиду алюмінію («Алвіго») розчином борної кислоти з наступною сушкою при 120 °С і прожарюванням при 180 °С протягом 1 год.

Експерименти по утворенню ацеталі проводили з використанням скляного термостатованого реактора діаметром 4 мм з фіксованим шаром катализатора (2 см³). Суміш ацетальдегіду і пропіленгліколю подавали в

реактор з об'ємною швидкістю $LHSV = 5-58 \text{ год}^{-1}$ за допомогою дозатора Orion M361. Температуру в межах $10-50 \text{ }^\circ\text{C}$ підтримували за допомогою термостату Neslab RTE – $111 (\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C})$. Мольне співвідношення альдегіду і пропіленгліколю варіювали від 2:1 до 1:2.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom 5 з 30 м капілярною колонкою) та ^{13}C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Ідентифікація продуктів за їх ^{13}C ЯМР спектрами проведена за базою даних [15].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

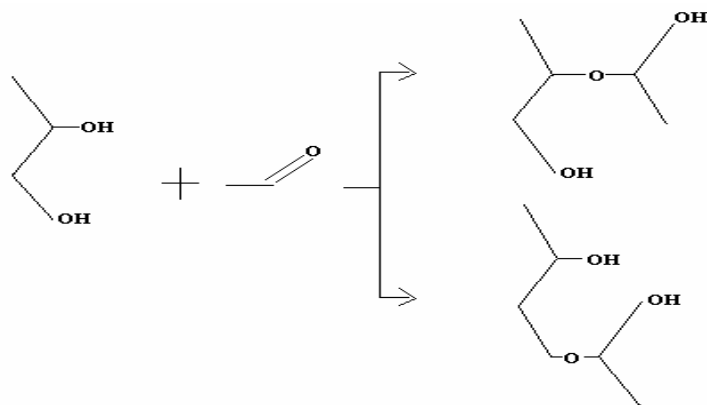
Текстурні та кислотні параметри застосованих каталізаторів наведено в табл. 1. Серед досліджених трьох сульфокатіонітів, більш сильні кислотні центри ($H_0 = -5.6$) характерні для КУ-2.8 та Amberlyst 15, тоді як Amberlite IRC 7481 містить менш кислотні сульфогрупи ($H_0 = -3.0$) в кількості 5.0 ммоль/г (табл. 1). Серед оксидів найвищою кислотністю ($H_0 = -11.5$) характеризується змішаний оксид цирконію і кремнію.

Таблиця 1. Текстурні та кислотні параметри каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$r_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	H_0	[ВН], ммоль/г
КУ-2.8	15	–	2.8	–5.6	4.1
Amberlyst 15	30	–	–	–5.6	4.7
Amberlite IRC 7481	–	–	–	–3.0	5.0
ZrO ₂ -SiO ₂	390	1.2	0.24	-11.5	1.7
B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	250	3.5	0.26	–3.0	–
Фожазит НУ	600	2.0	0.31	–5.6	0.8

$S_{\text{пит}}$ – питома площа поверхні; $r_{\text{пор}}$ – середній радіус пор, $V_{\text{пор}}$ – загальний об'єм пор; H_0 – функція кислотності Гаммета; [ВН] – концентрація кислотних центрів

Пропіленгліколь необмежено змішується з ацетальдегідом при кімнатній температурі. При цьому спостерігається значне виділення тепла і зростання в'язкості внаслідок утворення напівацеталей, схема (1):

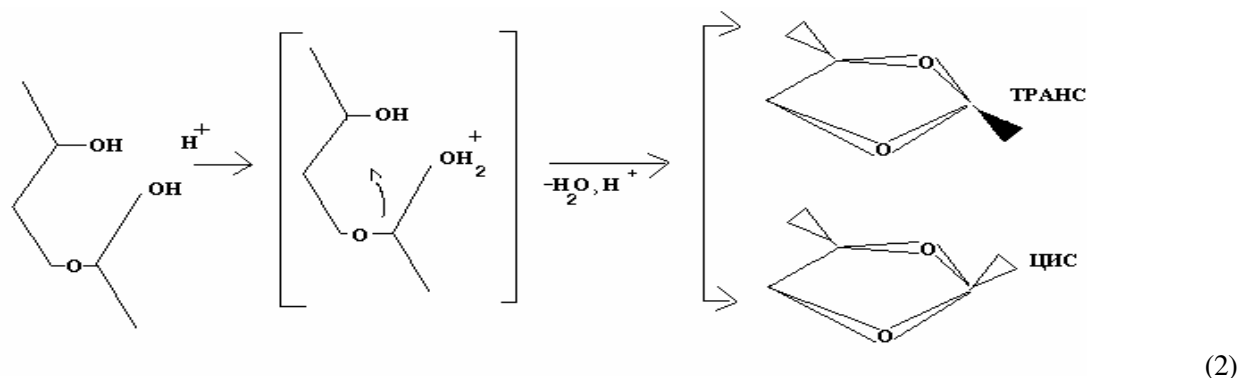


(1)

Згідно ^{13}C ЯМР спектра приготованого розчину, більшість молекул альдегіду перебуває в вигляді напівацеталі ($\delta = 93, 72.2, 65.8, 23.1, 18.5 \text{ м.ч.}$). Із двох можливих структур напівацеталей, які можуть утворюватись за участю першого або другого гідроксилу, в спектрах спостерігається переважно напівацеталь ($\delta_1 = 93 \text{ м.ч.}$), утворена з

первинною, більш нуклеофільною гідроксильною групою. Сигнал незв'язаного альдегіду, котрий спостерігається при $\delta = 201.3 \text{ м.ч.}$, становить $\sim 20 \%$ від інтенсивності сигналу напівацеталі.

На кислотному каталізаторі напівацеталь перетворюється в 2,4-диметил-1,3-діоксолан згідно наведеної схеми (2) [11]:



Застосовані методи аналізу дозволяють спостерігати утворення двох просторових ізомерів молекули цієї циклічної ацеталі. Так, в ^{13}C ЯМР спектрі продукту спостерігається розщеплення ліній атома вуглецю в ацетальній O–C–O групі на два сигнали, які відповідають різним конформаціям молекули ацеталі [15]. При цьому більш інтенсивний сигнал при 101.2 м.ч., який зміщений в слабке поле, відповідає *транс* – положенню метильних груп відносно площини оксоланового кільця (анти-ізомер), а лінія 100.2 м.ч. відповідає *цис* –

положенню (*сим*-ізомер). Розділення цих ізомерів спостерігається і хроматографічно. На хроматографічній колонці з метилсилоконовою активною фазою першим реєструється більш інтенсивний сигнал транс – ізомера, як це було показано на прикладі ряду циклічних ацеталей пропіленгліколю [16].

Визначений методом хроматографії склад продукту, в тому числі співвідношення між ізомерами ацеталі, що утворюються за різних умов проведення реакції, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Склад продуктів реакції ацеталізації пропіленгліколю на різних катализаторах

Катализатор	LHSV, год ⁻¹	T, °C	Склад продукту, мас.%*					X, %	S, %
			AcH	<i>t</i> -Ox	<i>c</i> -Ox	PG	NS		
KY-2.8	5	10	7	54	26	12	2	82	98
KY-2.8	5	20	6	54	28	10	2	84	98
KY-2.8	5	40	6	53	29	11	1	83	99
KY-2.8	11	40	17	36	18	29	1	54	99
KY-2.8	58	40	22	27	14	38	1	41	99
KY-2.8	5	50	11	43	26	20	2	69	98
V ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	5	10	28	14	5	49	3	23	85
V ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	5	20	26	20	7	45	2	29	92
V ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	5	40	21	31	12	36	1	44	98
ZrO ₂ -SiO ₂	5	10	29	16	6	49	0	22	99
ZrO ₂ -SiO ₂	5	20	20	33	11	35	1	44	99
ZrO ₂ -SiO ₂	5	40	10	51	22	17	1	73	99
ZrO ₂ -SiO ₂	5	50	10	51	21	17	2	74	97
HY	5	40	31	9	4	54	3	15	82
HY	2	40	30	12	5	51	3	19	87
Amberlite IRC7481	5	50	34	3	2	59	2	7	67
Amberlyst 15	5	50	12	40	26	20	2	68	97
HCl** 1 мас. %	4 год	20	11	40	27	19	3	70	95

* AcH – ацетальдегід; *t*-Ox, *c*-Ox – *транс*- та *цис*-2,4-диметил-1,3-діоксолан; PG-пропіленгліколь; NS- неідентифіковані продукти; X – конверсія пропіленгліколю; S – сумарна селективність за ізомерами 2,4-диметил-1,3-діоксолану

** гомогенний катализ

З представлених даних видно, що на утворення ацеталі чинять вплив такі фактори,

як температура, об'ємна швидкість подачі реагентів та природа катализатора. Порівняння

активності різних каталізаторів за однакових умов проведення реакції свідчить, що найвищий вихід 2,4-диметил-1,3-діоксолану досягається на КУ-2.8 сульфокатіоніті (рис. 1).

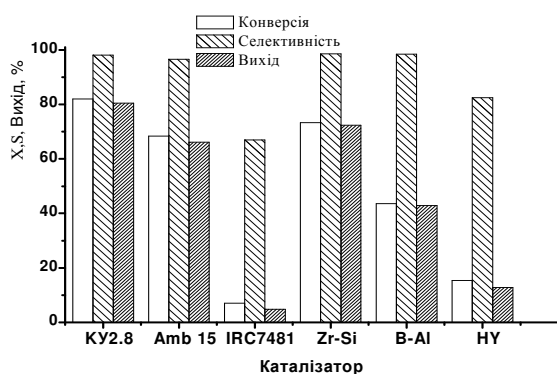


Рис. 1. Вплив каталізатора на конверсію пропіленгліколю та селективність за 2,4-диметил-1,3-діоксоланом при 40 °С (LHSV = 5 год⁻¹)

Каталізатори, котрі містять сильні кислотні центри ($-11.5 \leq H_0 \leq -5.6$) – КУ-2.8, Amberlyst 15 та ZrO₂-SiO₂, демонструють близькі результати по конверсії пропіленгліколю і селективності по ацеталі. При цьому концентрація кислотних

центрів на КУ-2.8 та Amberlyst 15 є близькою, а на ZrO₂-SiO₂ вдвічі менша. На Amberlite IRC7481, де концентрація центрів висока, але немає сильних центрів, ацеталь утворюється в незначній кількості. Для порівняння реакцію ацетальдегіду з пропіленгліколем проводили в присутності 1 % розчину HCl, як гомогенного каталізатора, при 20 °С протягом 4 год. Конверсія пропілен-гліколю склала 70 %, а селективність по сумі ацеталей становила 95 % (табл. 1).

В молекулі 2,4-диметил-1,3-діоксолану є два асиметричних атоми вуглецю, тому утворюються чотири стереоізомери цієї ацеталі. Методами хроматографії та ¹³C ЯМР спектроскопії нам вдалося розрізнити два з них. Співвідношення між цими стереоізомерами дещо змінюється в залежності від температури реакції і природи поверхні каталізатора (табл. 3). При підвищенні температури реакції, співвідношення транс/цис ізомерів зменшується, що найбільш відчутно при застосуванні каталізатора КУ-2.8.

Таблиця 3. Залежність співвідношення t-Ох/с-Ох* утворених ізомерів 2,4-диметил-1,3-діоксолану від температури на різних каталізаторах

T, °C	КУ-2.8	B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	ZrO ₂ -SiO ₂
10	2.1	2.7	3.0
20	1.9	2.7	2.8
40	1.8	2.6	2.5
50	1.6		2.3

*t-Ох, с-Ох –транс- та цис-2,4-диметил-1,3-діоксолан

В роботі [16] ряд циклічних ацеталей пропіленгліколю було синтезовано при 80 °С із застосуванням рідких кислот. При цьому співвідношення транс/цис ізомерів для ряду аліфатичних альдегідів (пропаналь, бутаналь, октаналь, деканаль) були в межах 4.8–5.3, тобто переважно утворювались більш стабільні транс-ізомери. В нашому дослідженні найбільше співвідношення t-Ох/с-Ох становило 4.8 і також було отримано при гомогенному каталізі за участі HCl. Проте, через 7 діб зберігання продукту це співвідношення зменшилось до 1.5. Тобто, при контакті ацеталі з водою в кислому середовищі встановлюється динамічна рівновага процесів утворення і розщеплення ацеталі, що нівелює співвідношення ізомерів. В той же час

нефракціоновані суміші, що були одержані на твердих каталізаторах, зберігають початкове значення t-Ох/с-Ох.

На рис. 2 представлено залежності конверсії пропіленгліколю від температури реакції на трьох каталізаторах. На КУ-2.8 спостерігається слабо виражений максимум при 20–40 °С. Його наявність може бути пояснена тим, що з підвищенням температури зменшується рівноважний вихід ацеталей [1].

При зростанні об'ємної швидкості подачі реагентів спочатку, в інтервалі значень LHSV = 5–12 год⁻¹, спостерігається зменшення конверсії пропіленгліколю від 80 до 50 %, потім в досить широкому інтервалі LHSV = 12–60 год⁻¹ конверсія спадає лише на ~ 10 % (рис. 3). Важливо, що при цьому

зберігається практично 100 % селективність по ацеталі (рис. 3).

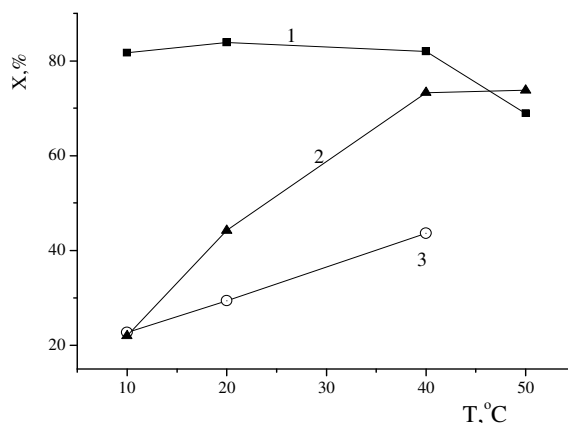


Рис. 2. Залежність конверсії пропіленгліколю від температури на каталізаторах: 1 – КУ-2.8, 2 – ZrO₂-SiO₂, 3 – V₂O₅-Al₂O₃

Оскільки продуктами реакції є дві незмішувані речовини – ацеталь і вода, то продукти реакції розшаровуються на дві фази, коли конверсія пропіленгліколю перевищує 45 %. З врахуванням цього факту, доцільно проводити реакцію при LHSV = 12–15 год⁻¹, де спостерігається ~ 50 % конверсія пропіленгліколю, а продуктивність по ацеталі складає 70–90 ммоль C₅H₁₀O₂/мл_{кат}/год. Верхня фаза продукту складається на 90–93 % з циклічної ацеталі з домішками вихідних речовин і води, а нижня – з води, альдегіду та пропіленгліколю з домішками ацеталі. Цікаво відзначити, що

співвідношення стереоізомерів t-Ох/с-Ох в нижній (полярній) фазі вище, ніж в верхній.

Склад продукту в залежності від початкового мольного співвідношення ацетальдегіду і пропіленгліколю подано в таблиці 4. Видно, що при мольному співвідношенні ацетальдегід : пропіленгліколь = 1 : 2 в продуктах реакції майже не залишається вільного альдегіду, що є важливим для подальшого виділення цільового продукту.

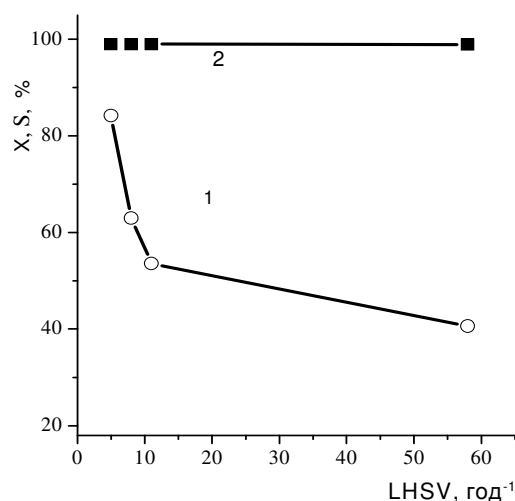


Рис. 3. Значення конверсії пропіленгліколю (1) та селективності (2) по ацеталі при різних об'ємних швидкостях подачі реагентів (КУ-2.8, 50 °С)

Таблиця 4. Залежність складу продукту від мольного співвідношення ацетальдегіду і пропіленгліколю*

АсН : РГ, моль	Склад продукту, %					X, %	S, %
	АсН*	t-Ох	с-Ох	РГ	NS		
1:1	11	43	26	20	2	69	98
1:2	0	41	22	37	2	42	98
2:1	26	45	28	1	2	99	98

* КУ-2.8, 50°C, 5 год⁻¹

Таким чином, встановлено, що циклічна ацетацеталь пропіленгліколю може бути одержана з високою селективністю на сульфокатіонітах при 20–40 °С. При цьому спостерігається переважно утворення транс-

ізомера 2,4-диметил-1,3-діоксолану. Вітчизняний КУ-2.8 сульфокатіоніт забезпечує продуктивність по цільовому продукту на рівні 70–90 ммоль C₅H₁₀O₂/мл_{кат}/год.

Получение ацетацетали пропиленгликоля на твердых кислотных катализаторах

Е.А. Бондаренко, М.Е. Шаранда, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, brei@ukr.net*

Изучено образование 2,4-диметил-1,3-диоксолана из пропиленгликоля и ацетальдегида на сульфокатионитах и кислотных оксидах при 10-50 °С. Показано, что высокий выход (83 %) циклической ацетали при 84 % конверсии пропиленгликоля достигается на катионообменной смоле КУ-2.8.

Ключевые слова: кислотный катализ, 2,4-диметил-1,3-диоксолан, пропиленгликоль, ацетальдегид, сульфокатионит

Synthesis of propylene glycol acetacetal over solid acid catalysts

Е.А. Bondarenko, М.Е. Sharanda, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Endoecology Problems of National Academy of Sciences of Ukraine,
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, brei@ukr.net*

Formation of 2,4-dimethyl-1,3-dioxolane from propylene glycol and acetaldehyde over sulfonic cation-exchange resins and acidic oxides at 10–50 °C has been studied. The highest cyclic acetal yield of 83 % at 84 % propylene glycol conversion was achieved over sulforesin KU-2.8.

Keywords: acid catalysis, 2,4-dimethyl-1,3-dioxolan, propylene glycol, acetaldehyde, sulfonic cation-exchange resin

ЛІТЕРАТУРА

1. Яновская Л.А., Юфим С.С., Кучеров В.Ф. Химия ацеталей. – Москва: Наука, 1975. – 275 с.
2. Пат. 2365617 РФ. МПК С10L 1/02, С10L 1/18, С10L 10/10. Октаноповышающая добавка к бензину / Варфоломеев С. Д., Никифоров Г. А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И. – Опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.
3. Garcia E., Laca M., Perez E. et al. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component // J. Energy & Fuels. – 2008. – V. 22, N 6. – P. 4274–4280.
4. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel // Biores. Technol. – 2010. – V. 101. – P. 6225–6229.
5. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s «Top 10» revisited // J. Green Chem. – 2010. – V. 12. – P. 539–554.
6. Pat. 5527969 Germany. C07C 41/56, C07C 43/303. Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal / Kaufhold M., El-Chahawi M. – Pub. 18.06.1996.
7. <http://www.lookchem.com/cas-339/3390-12-3.html>
8. Pat. 2006/0025637 US. Method for the continuous production of propylene glycol / Babler P. – Pub. 02.02.06.
9. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure // Appl. Catal. A: General. – 2009. – V. 371. – P. 60–66.
10. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудюс С.В. и др. Превращение глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах // Химия, физика и технология поверхности. – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 61–65.
11. Capeletti M.R., Balzano L., Puente G. et al. Synthesis of acetal (1,1- diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts // Appl. Catal. A: General. – 2000. – V. 198, N 1–2. – P. L1–L4.
12. Silva V., Rodrigues A. E. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies // J. Chem. Eng. Science. – 2001. – V. 56. – P. 1255–1263.
13. Сонцев В.М., Брей В.В. Конверсия смеси пропиленгликоль-ацетон в 2,2,4-триметил-1,3-диоксолан на кислотных Dowex DR-2030 и ZrO₂–SiO₂ катализаторах // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 42–46.

14. *Прудиус С.В.* Синтез мезопористого кислотного оксида ZrO_2-SiO_2 // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 1–5.
15. <http://www.aist.go.jp>
16. *Coleman W.M.* Analysis of the Optical and Geometrical Isomer Distributions in Selected Propylene Glycol Acetals // *J. Chromat. Sci.* – 2006. – V. 44. – P. 60–66.

REFERENCES

1. Yanovskaya L.A., Yufit S.S., Kucherov V.F. *Chemistry of Acetals*. (Moscow: Science, 1975). [in Russian].
2. Pat. 2365617 RF. *Step-up an antiknock value addition to petrol*. Varfolomeev S.D., Nikiforov G.A., Vasilyev V.B., Makarov G., Trusov L.I. 2009.
3. Garcia E., Laca M., Perez E., Garrido A., Peinado J. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. *J. Energy & Fuels*. 2008. **22**(6): 4274.
4. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel. *Biores. Technol.* 2010. **101**: 6225.
5. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s «Top 10» revisited. *J. Green Chem.* 2010. **12**: 539.
6. Pat. 5527969 Germany. *Process for preparing acetaldehyde diethyl acetal*. Kauffhold M., El-Chahawi M. 1996.
7. <http://www.lookchem.com/cas-339/3390-12-3.html>
8. Pat. 0025637 US. *Method for the continuous production of propylene glycol*. Babler P. 2006.
9. Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Appl. Catal. A. General*. 2009. **371**: 60.
10. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshina E.I., Brei V.V. Transformation of glycerol into 1,2-propanediol over bifunctional catalysts. *Chemistry, Physics and Technology Of Surface*. 2012. **3**(1): 61. [in Russian].
11. Capeletti M. R., Balzano L., Puente G., Laborde M., Sedran U. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Appl. Catal. A. General*. 2000. **198**(1–2): L1.
12. Silva V., Rodrigues A.E. Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies. *J. Chem. Eng. Science*. 2001. **56**: 1255.
13. Sontsev V.M., Brei V.V. Conversion of propylene glycol – acetone mixture into 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane over acidic Dowex DR-2030 and ZrO_2-SiO_2 catalysts. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2014. **5**(1): 42. [in Russian].
14. Prudius S.V. Synthesis of mesoporous acidic oxide ZrO_2-SiO_2 . *Catalysis and Petrochemistry*. 2010. **18**: 1. [in Russian].
15. <http://www.aist.go.jp>
16. *Coleman W.M.* Analysis of the optical and geometrical isomer distributions in selected propylene glycol acetals. *J. Chromat. Sci.* 2006. **44**: 60.

Надійшла 26.02.2015, прийнята 25.09.2015