

УДК 544.47

В.М. Сонцев, В.В. Брей

КОНВЕРСИЯ СМЕСИ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-АЦЕТОН В 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАН НА КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Dowex DR-2030 И ZrO_2-SiO_2

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, E-mail: sontsev@ukr.net*

Изучено превращение смесей пропиленгликоля с ацетоном в циклический кеталь на сульфокатионите Dowex DR-2030 и оксидном ZrO_2-SiO_2 катализаторе в стационарных условиях при 40–100 °С. Показано, что 2,2,4-триметилдиоксолан может быть получен с 94–99 % выходом при 40–50 °С. Конверсия пропиленгликоля возрастает от 65 до 75 % при проведении процесса каталитизации с удалением образующейся воды.

Ключевые слова: пропиленгликоль, ацетон, кеталь, сульфокатионит Dowex DR-2030, оксидный катализатор ZrO_2-SiO_2

ВВЕДЕНИЕ

Пропиленгликоль является многотоннажным продуктом (0.9 млн. т/год [1]), который получают путем гидратации окиси пропилена при 180–220 °С и давлении 1.5–2.5 МПа [2]. Недавно предложен перспективный способ получения 1,2-пропандиола через гидрирование глицерина на медьсодержащих катализаторах при 160–200 °С и давлении 0.1 МПа [3, 4]. В основном пропилен-гликоль используют для получения полиэфирных волокон и антифриза. Одним из направлений его практического применения может быть также получение 2,2,4-триметил-1,3-диоксолана как высокооктановой добавки к моторным топливам. Этот циклический кеталь не содержит, в отличие от получаемого из глицерина и ацетона золькетала (2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-метанол), полярной группы–ОН. Это повышает стабильность получаемого высокооктанового бензина. Взаимодействие пропиленгликоля с ацетоном на кислотных катализаторах изучено не так подробно [5, 6] как получение золькетала из глицерина и ацетона [7–10].

В данной работе предоставлены результаты получения 2,2,4-триметил-1,3-диоксолана из растворов 1,2-пропандиола и ацетона на сульфокатионите Dowex DR-2030 и кислотном ZrO_2-SiO_2 оксиде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кислотных катализаторов тестировали сульфокатионит Dowex DR-2030 (Supelco) и полученный по методике [11] смешанный ZrO_2-SiO_2 оксид (Si:Zr = 2:1). Ацетон (хч) и осушенный над цеолитом NaA пропиленгликоль использовали как реагенты. Эксперименты проводили как в стеклянном реакторе с перемешиванием (500–800 об/мин) и обратным холодильником при 40–60 °С, так и во вращающемся автоклаве (60 об/мин) в интервале температур от 60 до 100 °С в течение 3–6 ч при мольных соотношениях ацетон : пропиленгликоль 1 : 3 и 1 : 6. Содержание катализатора составляло 10 масс. % от реакционной смеси. Как правило, 15 мл смеси пропиленгликоль – ацетон помещали в тefлоновый стаканчик (25 мл) и добавляли 120 мг катализатора. Предварительно Dowex DR-2030 активировали при 100 °С, а ZrO_2-SiO_2 при 200 °С.

Анализ продуктов реакции проводили методами ^{13}C ЯМР спектроскопии (Bruker Avance 400) и газовой хроматографии (Chrom-5 с капиллярной колонкой, 50 м). Для отнесения линий, наблюдаемых в ^{13}C ЯМР спектрах, использовали базу данных спектров органических соединений (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсия пропиленгликоля и селективность по кеталю

рассчитывались из ^{13}C ЯМР спектров и представлены в моль %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смешанный $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксид относится к сильнокислотным катализаторам ($\text{H}_0 \geq -13.6$), однако концентрация его кислотных центров примерно в 2.5 раза меньше, чем в сульфокатионите (табл. 1).

Анализ полученных результатов (рис. 1, табл. 2) показывает, что основным продуктом изучаемой реакции кетализации является

2,2,4-триметил-1,3-диоксолан. Так, в ^{13}C ЯМР спектрах продуктов наблюдаются сигналы как исходных пропиленгликоля ($\delta = 68.3; 67.8; 19$ м.д.) и ацетона ($\delta = 207; 31$ м.д.), так и целевого продукта – 2,2,4-триметил-1,3-диоксолана ($\delta = 8.4; 64.5$ и 25.6 м.д.) (рис. 1). Основными побочными продуктами являются диацетоновый спирт ($\delta = 211; 70; 54; 31.8; 29$ м.д.) и окись мезитила ($\delta = 197; 154; 124; 32; 28; 22$ м.д.) как результат альдольной конденсации ацетона.

Таблица 1. Текстульные и кислотные параметры изучаемых катализаторов

Катализатор	S, м ² /г	Vp, см ³ /г	Dp, нм	[ВН], ммоль/г	H _{0 max}
Dowex-DR2030	30	0.33	4.5–5.2	4.5	-5.6
ZrO ₂ -SiO ₂	360	0.27	3.0	1.7	-13.16

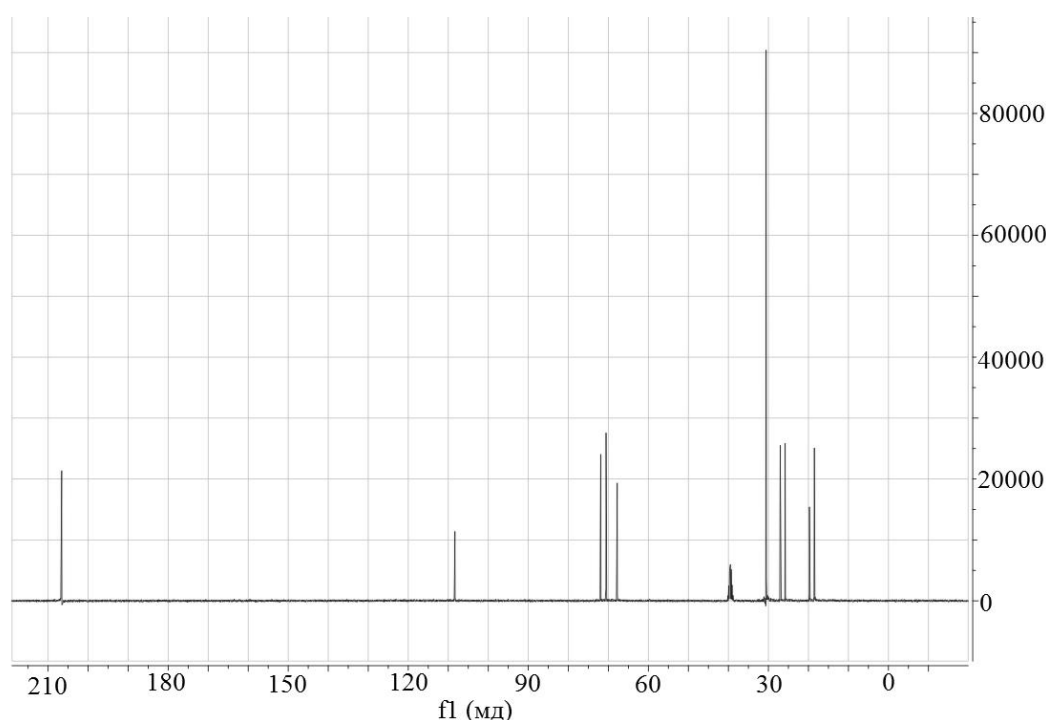


Рис. 1. ^{13}C ЯМР спектр продуктов реакции пропиленгликоля с ацетоном (мольное соотношение 1:3) на смешанном оксидном катализаторе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (реактор, 50 °С, 6 ч)

Таблица 2. Конверсия пропиленгликоля (X) и селективность по кеталю (S)*

Катализатор	T, °C	X, %	S, %	X, %	S, %
		M=3	M=3	M=6	M=6
Dowex DR-2030	40	56	99	60	99
	50	60	95	65	93
	60	65	90	72	90
ZrO ₂ -SiO ₂	40	50	99	56	99
	50	56	94	60	93
	60	61	90	64	87

* реактор, 6 ч

Содержание побочных продуктов возрастает при повышении температуры реакции и с увеличением содержания ацетона в исходной смеси. Так, при проведении реакции в автоклаве в интервале температур 60–100 °С конверсия гликоля повышалась от 60 до 85 %, однако при этом селективность по кеталю снижалась от 95 до 35 % (рис. 2).

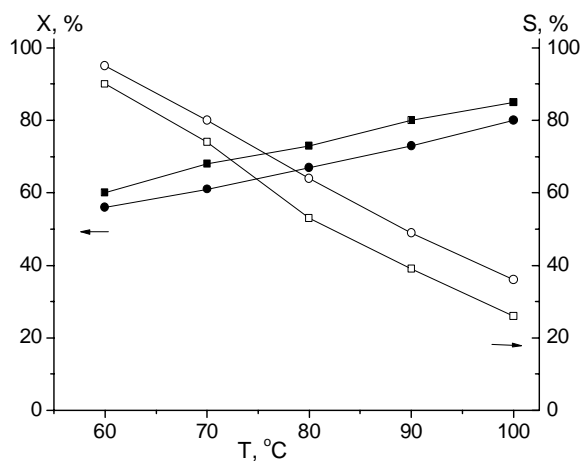


Рис. 2. Конверсия пропиленгликоля (●, ■) и селективность (○, □) по кеталю для смесей 1,2-пропандиол – ацетон с мольными соотношениями 1:3 (●) и 1:6 (■) при различных температурах на Dowex-DR2030 (автоклав, 6 ч)

Высокая селективность по 2,2,4-триметил-1,3-диоксолану на уровне 99–94 % при 60–65 % конверсии пропиленгликоля была достигнута в экспериментах в реакторе с перемешиванием при атмосферном давлении и температурах 40–50 °С (рис. 3). Сравнение результатов для смесей с различным мольным отношением гликоль : ацетон (рис. 3, 4) показывает, что избыток ацетона при мольном соотношении 1:6 способствует повышению конверсии гликоля только на 5–7 % в сравнении с 1:3 при 40–50 °С. Очевидно, что дальнейшее разбавление реакционной смеси ацетоном нецелесообразно.

Оксидный ZrO_2-SiO_2 катализатор оказался не менее эффективным для изучаемого процесса, чем Dowex DR-2030 (табл. 2). Это объясняется тем, что более низкое содержание В-центров (1.7 ммоль/г) в ZrO_2-SiO_2 компенсируется их высокой силой ($H_0 \geq -13.16$) (табл. 1). Преимуществом оксидного катализатора является возможность его регенерации.

Изучаемая реакция является обратимой и протекает достаточно медленно (рис. 4), как и

другие процессы образования кеталей [5–8]. Близкие к равновесной значения конверсии достигаются после 2 часов проведения реакции, как это наблюдалось и в [5].

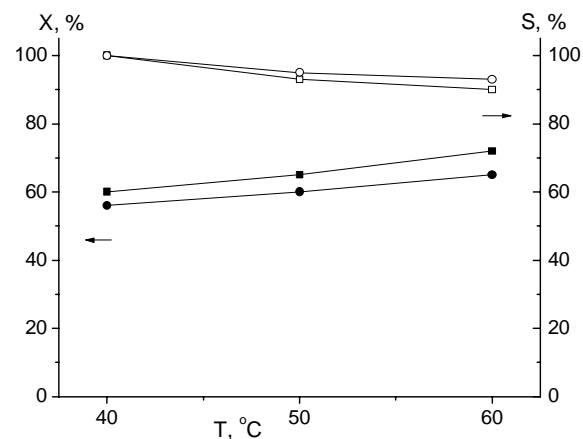


Рис. 3. Конверсия пропиленгликоля (●, ■) и селективность (○, □) по кеталю для реакционных смесей 1,2-пропандиол – ацетон с мольным соотношением 1:3 (●) и 1:6 (■) при различных температурах на Dowex-DR2030 (реактор, 6 ч)

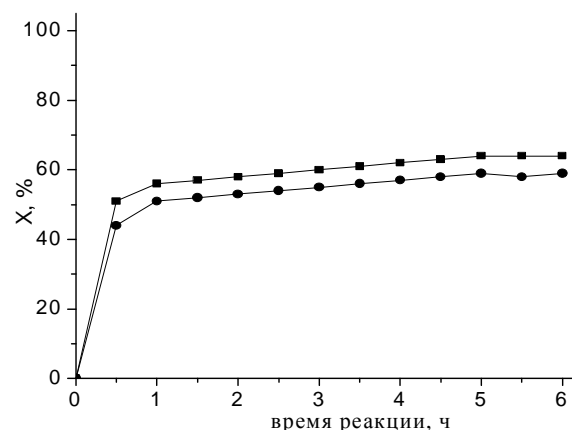


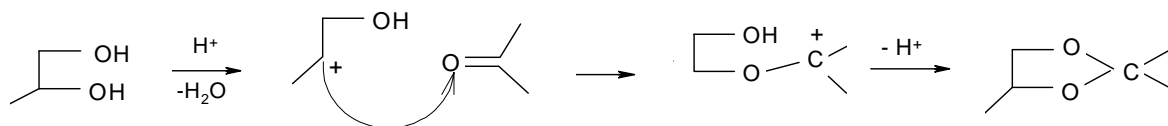
Рис. 4. Конверсия пропиленгликоля для смесей 1,2-пропандиол – ацетон с мольным соотношением 1:3 (●) и 1:6 (■) в зависимости от времени протекания реакции на ZrO_2-SiO_2 при 50 °С (реактор)

Нами были проведены эксперименты для удаления образующейся воды с целью смещения равновесия в сторону образования кетала. Для этого пар испаряющегося в реакторе (50 °С) ацетона пропускали через подогретую колонку (70 °С) с цеолитом NaA, где поглощалась вода, и далее – через холодильник. Осушенный ацетон возвращался в реактор. Таким образом удалось повысить конверсию гликоля на ~10 % до 70–75 %.

Близкие по значениям конверсии пропиленгликоля (75 %) и селективности (90 %), результаты получили авторы [5] на сульфокатионите в реакторе с перемешиванием при 40 °С. При этом для удаления воды применялся NaA и азеотропная отгонка с хлористым метилом. По нашему мнению, столь незначительное увеличение конверсии пропиленгликоля не будет оправдываться значительным усложнением проведения процесса кетализации с удалением образующейся воды.

Известно [12], что кетоны не реагируют с одноатомными спиртами. Этим они отличаются от альдегидов, которые в кислой среде

образуют соответствующие ацетали. Однако кетоны, в частности ацетон, взаимодействуют с гликолями, образуя циклические кетали. Этот процесс катализируют кислоты. С учетом более высокого сродства к протону молекул пропиленгликоля ($\text{PA} = 835 \text{ кДж/моль}$) в сравнении с ацетоном ($\text{PA} = 812 \text{ кДж/моль}$), можно предположить, что В-центры поверхности катализатора будут протонировать преимущественно молекулы этого гликоля. Спирты также лучше адсорбируются на твердых кислотах, чем кетоны. В таком случае схему протекания реакции можно представить следующим образом:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кетализации пропиленгликоля ацетоном на двух кислотных катализаторах в стационарных условиях показывает, что 2,2,4-триметилдиоксолан образуется с 99–94 % селективностью при 40–50 °С. Повышение температуры приводит к образованию

побочных продуктов конденсации ацетона. Показано, что удаление образующейся воды приводит к возрастанию конверсии пропиленгликоля от 65 до 75 % при 50 °С. Использование оксидного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ катализатора является предпочтительным вследствие возможности его регенерации.

Конверсія суміші пропіленгліколь-ацетон в 2,2,4-триметіл-1,3-діоксолан на кислотних Dowex DR-2030 и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ катализаторах

В.М. Сонцев, В.В. Брей

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, sontsev@ukr.net*

Вивчено перетворення сумішей пропіленгліколю з ацетоном в циклічний кеталь на сульфокатіоніті Dowex DR-2030 та оксидному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ катализаторі в стаціонарних умовах при 40–100 °С. Показано, що 2,2,4-триметілдіоксолан може бути отримано з 99–94 % селективністю при 40–50 °С. Конверсія пропіленгліколю зростає від 65 до 75 % при проведенні процесу кеталізації з видаленням води, що утворюється.

Ключові слова: пропіленгліколь, ацетон, кеталь, сульфокатіоніт Dowex DR-2030, оксидний катализатор $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

Conversion of propylene glycol-acetone mixture into 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane over Dowex DR-2030 and ZrO₂-SiO₂ acid catalysts

V.M. Sontsev, V.V. Brei

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

The conversion of propylene glycol-acetone mixtures into cyclic ketal over sulforesin Dowex DR-2030 and acidic ZrO₂-SiO₂ catalysts under steady conditions at 40–100 °C has been studied. It has been shown that 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane can be obtained with 99–94 % yield at 40–50 °C. Conversion of propylene glycol increases from 65 to 75 % when providing of the ketalization process with water removing.

Keywords: propylene glycol, acetone, ketal, sulforesin Dowex DR-2030, acidic ZrO₂-SiO₂ catalyst

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.lyondellbasell.com/Products/ByCategory/basic-chemicals/IntermediateChemicalsAndGlycols/PropyleneGlycolFoodGrade/TechnicalInformation/>
2. *Pat. 2006/0025637 USA*. Peter Babler. Method for the continuous production of propylene glycol (Pub. Feb. 2, 2006).
3. *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.* – 2009. – V. 371. – P. 60–66.
4. *Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудис С.В. и др.* Конверсия глицерина в 1,2-пропандиол на бифункциональных катализаторах // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2012. – Т.3, № 1. – С. 61–67.
5. *Shubham P. Chopade.* Ion-exchange resin-catalysed ketalization of acetone with 1,4- and 1,2-diols: use of molecular sieve in reactive distillation // *React. Func. Polym.* – 1999. – V. 42. – P. 201–212.
6. *Sonal M. Patel, Uma V. Chudasama, Pralhad A. Ganeshpure.* Ketalization of ketones with diols catalyzed by metal(IV) phosphates as solid acid catalysts // *J. Mol. Catal. A.* – 2003. – V. 194. – P. 267–271.
7. *Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Усачев С.В. и др.* Каталитическая система синтеза циклических кеталей на основе глицерина и низших карбонильных соединений – высокооктановых биодобавок к моторному топливу // *Катализ в промышленности.* – 2010. – № 5. – С. 39–43.
8. *Vicente G., Melero J.A., Morales G. et al.* Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. – P. 899–907.
9. *Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. и др.* Получение оксигенатных высокооктановых компонентов топлив на основе полиолов растительного происхождения // *Нефтехимия.* – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 62–69.
10. *Royon D., Locatelli S., Gonzo E.E.* Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone // *J. Supercritical Fluids.* – 2011. – V. 58. – P. 88–92.
11. *Inshina E.I., Shistka D.V., Telbiz G.M., Brei V.V.* Hammett acidity function for mixed ZrO₂-SiO₂ oxide at elevated temperatures // *Chem. Phys. Tech. Surface.* – 2012. – V. 3, N 4. – P. 395–400.
12. *Неницеску К.* *Органическая химия.* – Т. 1. – Москва: Химия, 1975. – 196 с.

Поступила 07.10.2013, принята 15.01.2014