

С.В. Прудіус, В.М. Сонцев, В.В. Брей

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОКСИАЦЕТОНА ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА НА КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

Изучено окисление гидроксиацетона пероксидом водорода на кислотных катализаторах ZrO_2-SiO_2 , WO_3/ZrO_2-SiO_2 и Dowex DR-2030 при 20–60 °С. Показано, что продуктами окисления являются уксусная и муравьиная кислоты, а также гидроперекиси метанола и гидроксиметилацетат, что подтверждает ионный механизм протекания реакции Байера-Виллигера. Найдено, что сульфокатионит Dowex DR-2030 обеспечивает селективное образование уксусной и муравьиной кислот при 60 °С в проточном режиме при 25 % избытке H_2O_2 .

Ключевые слова: кислотный катализ, твердые кислоты, сульфокатионит, гидроксиацетон, муравьиная кислота, уксусная кислота, перекись водорода, окисление по Байеру-Виллигеру

ВВЕДЕНИЕ

Получение химических продуктов широкого применения на основе возобновляемого сырья, в частности из относящегося к блок-соединениям глицерина [1], привлекает внимание многих исследователей. Одним из наиболее перспективных направлений переработки доступного глицерина является его конверсия до пропиленгликоля [2–4]. При этом в качестве промежуточного продукта можно получить с высокой селективностью гидроксиацетон (ацетол) [3, 4]. В органическом синтезе этот реакционноспособный α -оксикетон используют как интермедиат для получения таких продуктов как пропиленгликоль, акролеин, пропиональдегид, ацетон, производные фурана [5]. Недавно показана возможность получения ацетонилацетата через этерификацию уксусной кислоты ацетолом [6]. Однако окисление α -оксикетонов с целью получения различных оксигенатов изучено в меньшей степени. Поэтому в данной работе ставилось целью изучение процесса окисления ацетола перекисью водорода по Байеру-Виллигеру.

Реакция окисления кетонов с применением в качестве окислителей перекиси водорода или надкислот, открытая А. Байером и В. Виллигером в 1899 году [7], используется как для синтеза лактонов и сложных эфиров, так и для расщепления органических молекул [8]. Перекись водорода – весьма привлекательный окислитель (дешевый, мягкий и экологически чистый реагент с высоким

содержанием «активного» кислорода), а побочным продуктом реакции является вода [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов тестировали смешанные кислотные оксиды ZrO_2-SiO_2 (Zr:Si = 1:2) и WO_3/ZrO_2-SiO_2 (Zr:Si = 1:2, W:Zr = 1:5), которые были получены золь-гель методом из водного раствора оксинитрата циркония, $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$ и метавольфрамата аммония, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ по методикам, детально описанным в [10], а также Dowex DR-2030 (Supelco) и муравьиную кислоту HCOOH ($\rho = 1.22 \text{ г/см}^3$).

Силу кислотных центров исследуемых катализаторов в терминах функций H_0 определяли по стандартной методике с применением 0.1 % растворов индикаторов в циклогексане. Для определения общей концентрации кислотных центров использовали метод обратного титрования *n*-бутиламина в присутствии индикатора бромтимолового синего.

Параметры пористой структуры катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 2200e, распределение пор по радиусам рассчитывали по десорбционным ветвям изотерм с помощью программы Nova Win 2.0 по методу ВЈН.

Каталитические эксперименты проводили как в проточном реакторе, так и в

стационарных условиях. Для окисления ацетона использовали стеклянный проточный реактор ($d=7$ мм) со стационарным слоем катализатора (1 см^3), предварительно активированного при $110\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч. Реакционную смесь подавали через капилляр при атмосферном давлении на разогретый катализатор ($60\text{ }^\circ\text{C}$) с помощью шприцевого дозатора Orion Model 361 с объемной скоростью $V=2.4\text{ ч}^{-1}$. Мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ варьировали в пределах 0.75–2.5, что соответствовало изменению нагрузки на катализатор в пределах 35.3–15.2 ммоль $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2/\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$.

Окисление ацетона в стационарных условиях проводили в стеклянном реакторе с перемешиванием при атмосферном давлении и температуре $20\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ на водяной бане в течение 0.25–1.0 ч. К гидроксиацетону, нагретому до начальной температуры, добавляли 0.24 г (4.8 мас. %) катализатора и перекись водорода (50 % водный раствор), мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ составляло 2.5. После окончания реакции продукт отфильтровывали от катализатора.

Анализ продуктов реакции проводили методами ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии (Bruker

Avance 400). Для отнесения наблюдаемых линий использовали базу данных спектров органических соединений (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсию и селективность (моль %) рассчитывали из полученных ^{13}C ЯМР спектров продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены текстурные параметры и концентрация кислотных центров синтезированных $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (ZrSi), $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (WZrSi) смешанных оксидов, а также сульфосмолы Dowex DR-2030. Образцы смешанных оксидов ZrSi и WZrSi характеризуются высокой удельной поверхностью ($240\text{--}390\text{ м}^2/\text{г}$) и сильными ($H_0 \geq -11.35$) кислотными центрами, однако их содержание примерно в 4–5 раз меньше, чем в сульфосмоле Dowex DR-2030.

Результаты по окислению гидроксиацетона перекисью водорода на кислотных катализаторах в стационарных условиях представлены в таблице 2.

Таблица 1. Текстурные и кислотные параметры изучаемых катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{пор}}$, нм	[BH], ммоль/г	$H_{0\text{max}}$
ZrSi	390	0.29	1.5	1.5	-8.2
WZrSi	240	0.14	1.4	1.0	-11.35
Dowex DR-2030	30	0.11	8.4	4.7	-5.6

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, $V_{\text{пор}}$ – объем пор, $R_{\text{пор}}$ – средний радиус пор, [BH] – общая концентрация кислотных центров, $H_{0\text{max}}$ – сила кислотных центров

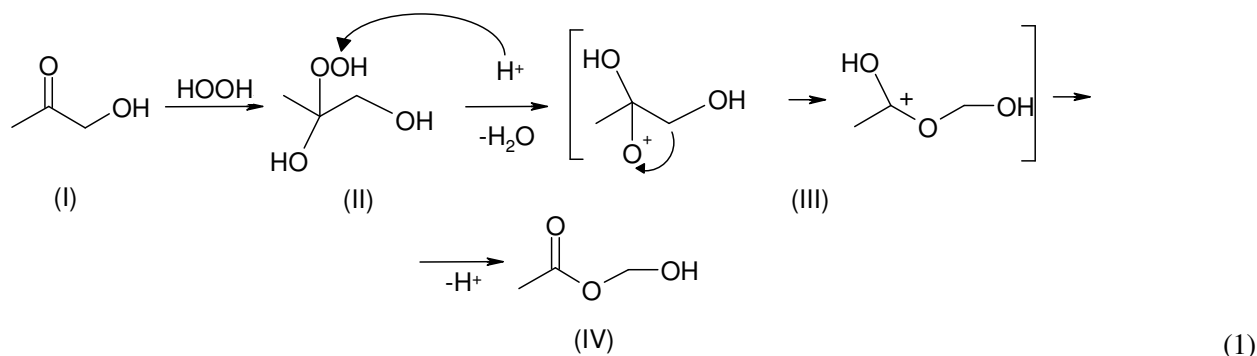
Таблица 2. Конверсия гидроксиацетона и селективность образования продуктов в реакции окисления в стационарных условиях на различных катализаторах

Катализатор	T , $^\circ\text{C}$	Время, ч	Конверсия, %	Селективность, моль %*				
				AcOH	HCOOH	ГПС	ГМА	К
HCOOH	20	0.25	100	39	–	45	8	8
WZrSi	60	0.5	95	27	4	35	–	34
ZrSi	60	0.5	90	9	1	15	–	75
Dowex DR-2030	60	0.5	100	45	17	33	2	3
Dowex DR-2030	40	0.25	100	43	18	37	2	–
Dowex DR-2030	40	0.5	100	44	15	39	2	–
Dowex DR-2030	40	0.75	100	43	15	40	2	–
Dowex DR-2030	40	1.0	100	45	15	38	2	–

*AcOH – уксусная кислота, HCOOH – муравьиная кислота, ГПС – гидропероксиметанол и ди(гидроксиметил)перекись, ГМА – гидроксиметилацетат, К – кетилали и полукетилали

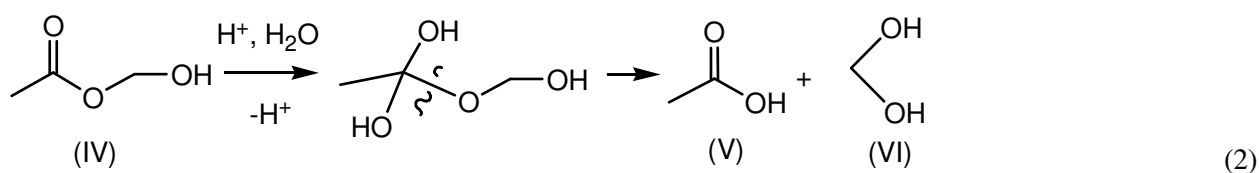
Окисление ацетола перекисью водорода в присутствии муравьиной кислоты происходит по известному механизму реакции Байера-Виллигера [7], который включает стадию присоединения перекиси водорода к ацетолу (I) по карбонильной группе с образованием

гидроксипероксиэфира (II). Последний протонируется с отщеплением воды и далее происходит перегруппировка с переносом –CH₂OH группы к электронодефицитному кислороду с образованием гидроксиметилацетата (IV), как показано на схеме (1):

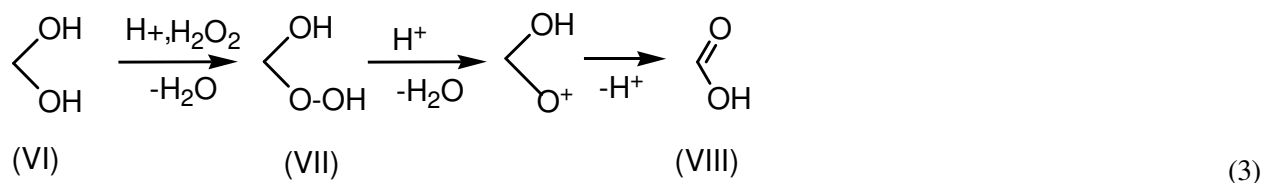


Этот гидроксифир (IV) идентифицируется в ¹³C ЯМР спектрах продуктов реакции по δ = 208, 68 и 25 м.д.

В кислой среде может проходить гидролиз этого неустойчивого полуацетала формальдегида (IV) [11] с образованием уксусной кислоты (V) и промежуточного гидрата метанала (VI) (схема 2):



В результате окисления метандиола (VI) (схема 3) образуется гидропероксиметанол (VII), который может в кислой среде отщеплять воду с образованием муравьиной кислоты (VIII) [11]:



Также гидропероксиметанол (VII) способен конденсироваться [12] с образованием ди(гидроксиметил)перекиси (IX), которая наблюдается в продуктах реакции (схема 4):



Таким образом, в результате окисления ацетола перекисью водорода в присутствии муравьиной кислоты в продуктах реакции наблюдались уксусная кислота (176, 20 м.д.)

гидропероксиметанол (93 м.д.), ди(гидроксиметил)перекись (90 м.д.) и в незначительном количестве гидроксиметилацетат (δ¹³C = 177, 92, 20 м.д.; δ¹H = 5.5, 2.1 м.д.) (табл. 2).

Сильнокислотный катализатор WZrSi (табл. 1) при 60 °С обеспечивает 95 % конверсию гидроксиацетона в изученных стационарных условиях с образованием уксусной и муравьиной кислот, гидроперекисей метанола, а также не идентифицированных кетилалей и полукетилалей ацетола с химическими сдвигами в области 110–100 м.д. (табл. 2). Следует сказать, что образование кетилалей также наблюдалось при этерификации уксусной кислоты ацетоном [6].

Кислотный ZrSi оксид (табл. 1) в изученных условиях обеспечивал 90 % конверсию гидроксиацетона с образованием значительного количества кетилалей (табл. 2). Таким образом, сильнокислотные WO₃/ZrO₂-SiO₂ и ZrO₂-SiO₂ оксиды мало пригодны для окисления ацетола перекисью водорода, поскольку в результате образуются в основном

перекисные соединения метанола и кетилалей ацетола.

Сульфосмола Dowex DR-2030 показала себя более селективным катализатором окисления ацетола перекисью водорода. В стационарных условиях при мольном соотношении H₂O₂/C₃H₆O₂=2.5 наблюдается 100 % конверсия ацетола с образованием уксусной и муравьиной кислот, а также гидропероксиметанола (табл. 2, рис. 1). Увеличение времени и температуры окисления не приводит к увеличению селективности по уксусной и муравьиной кислотам (табл. 2).

В проточном режиме, при этом же мольном соотношении реагентов и нагрузке на катализатор 15.2 ммоль C₃H₆O₂/г_{кат}/ч, на сульфосмолу образуются только муравьиная и уксусная кислоты с примерно равной селективностью (табл. 3).

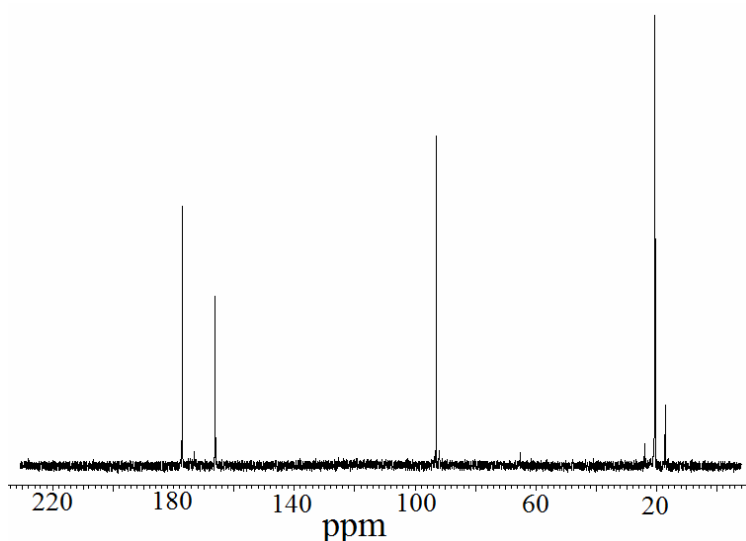


Рис. 1. ¹³C ЯМР спектр продуктов преобразования гидроксиацетона на катализаторе Dowex DR-2030 в стационарном режиме при 40 °С в течение 0.5 ч

Таблица 3. Конверсия гидроксиацетона и селективность образования продуктов в реакции окисления в проточном реакторе на Dowex DR-2030*

H ₂ O ₂ /C ₃ H ₆ O ₂	Конверсия, %	Селективность, моль %		
		AcOH	HCOOH	ГПС
2,5	100	48	49	3
2	90	43	40	17
1	75	31	23	46
0.75	70	17	17	66

* условия реакции: температура – 60 °С, объемная скорость – 2.4 ч⁻¹

Как видно из рис. 2, 100 % конверсия ацетола наблюдается при избытке H_2O_2 в реакционной смеси. Уменьшение концентрации H_2O_2 более чем в 2 раза приводит к снижению конверсии ацетола на 30 %, при этом селективность по уксусной и муравьиной кислотам уменьшается в 3 раза с одновременным увеличением образования гидроперокси соединений (табл. 3).

Таким образом, изучение окисления ацетола пероксидом водорода на кислотных оксидах и сульфокатионите Dowex DR-2030 показало, что гидроксиацетон может селективно окисляться до уксусной и муравьиной кислот на катализаторе Dowex DR-2030 при 60 °C в проточном режиме. При этом требуется 1.25-кратный избыток H_2O_2 , а нагрузка на катализатор не должна превышать 15 ммоль $C_3H_6O_2/\Gamma_{кат}/ч$.

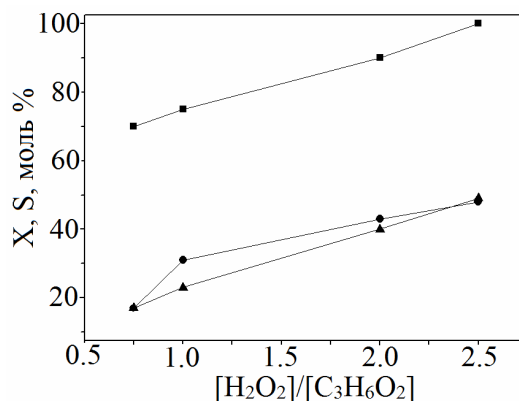


Рис. 2. Степень конверсии (X) ацетола (■) и селективности (S) по уксусной (●) и муравьиной (▲) кислотам при различных мольных соотношениях $H_2O_2/C_3H_6O_2$ на Dowex DR-2030 при 60 °C

Окиснення гідроксиацетону перекисом водню на кислотних каталізаторах

С.В. Прудіус, В.М. Сонцев, В.В. Брей

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної Академії Наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, brei@ukr.net*

Вивчено окиснення гідроксиацетону пероксидом водню на кислотних каталізаторах ZrO_2-SiO_2 , WO_3/ZrO_2-SiO_2 і Dowex DR-2030 при 20–60 °C. Показано, що продуктами окиснення є оцтова і мурашина кислоти, а також гідроперекиси метанолу та гідроксиметилацетат, що підтверджує іонний механізм перебігу реакції Байєра-Віллігера. Знайдено, що сульфокатіоніт Dowex DR-2030 забезпечує селективне утворення оцтової та мурашиної кислот при 60 °C в проточному режимі при 25 % надлишку H_2O_2 .

Ключові слова: кислотний катализ, тверді кислоти, сульфокатіоніт, гідроксиацетон, мурашина кислота, оцтова кислота, перекис водню, окиснення по Байєру-Віллігеру

Hydroxyacetone oxidation with hydrogen peroxide over acid catalysts

S.V. Prudius, V.M. Sontsev, 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*

The oxidation of hydroxyacetone with hydrogen peroxide over acid ZrO_2-SiO_2 , WO_3/ZrO_2-SiO_2 and Dowex DR-2030 catalysts at 20–60 °C has been studied. It has been shown that reaction products are acetic and formic acids, methanol hydroperoxides and hydroxymethyl acetate that confirms the ionic mechanism of Baeyer-Villiger reaction. It has been found that Dowex DR-2030 provides selective formation of acetic and formic acids at 60 °C in a flow regime at 25 % excess of H_2O_2 .

Keywords: acid catalysis, solid acids, sulfonic cation-exchange resin, hydroxyacetone, formic acid, acetic acid, hydrogen peroxide, Baeyer-Villiger oxidation

ЛИТЕРАТУРА

1. 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 // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. – P. 539–554.
2. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al. Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2009. – V. 371. – P. 60–66.
3. Carvalho D.C., Pinheiro L.G., Campos A. et al. Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2014. – V. 471. – P. 39–49.
4. 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.
5. Mohamad M.H., Awang R., Yunus W.Md.Z.W. A Review of Acetol: Application and Production // *Am. J. Appl. Sci.* – 2011. – V. 8, N 11. – P. 1135–1139.
6. Брей В.В., Сонцев В.М. Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном катализаторе Dowex DR-2030 // *Катализ и нефтехимия.* – 2012. – Вып. 21. – С. 30–34.
7. Li J.J. *Name reactions.* – Berlin: Heidelberg, New York: Springer, 2006. – P. 14–16.
8. Луценко И.Ф. *Органические реакции.* Сб. 9. – Москва: Иностр. Лит., 1959. – С. 82–121.
9. Berkessel A., Andreae M.R.M. Efficient catalytic methods for the Baeyer–Villiger oxidation and epoxidation with hydrogen peroxide // *Tetrahedron Letters.* – 2001. – V. 42. – P. 2293–2295.
10. Прудюс С.В. Влияние условий синтеза и концентрации вольфрама на свойства кислотного оксида WO_3/ZrO_2-SiO_2 // *Катализ и нефтехимия.* – 2012. – Вып. 20. – С. 131–134.
11. Неницеску К.Д. *Органическая химия.* Т. 1. – Москва: Иностр. Лит., 1963. – С. 639–640.
12. Хавкинс Э.Дж.Э. *Органические перекиси, их получение и реакции.* – Москва: Химия, 1964. – С. 188–215.

REFERENCES

1. 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. *Green Chem.* 2010. **12**(4): 539.
2. 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: Gen.* 2009. **371**(1–2): 60.
3. Carvalho D.C., Pinheiro L.G., Campos A., Millet E.R.C., Sousa F.F., Filho J.M., Saraiva G.D., Silva Filho E.C., Fonseca M.G., Oliveira A.C. Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. **471**: 39.
4. Sharanda M.E., Sontsev V.M., Prudius S.V., Inshina E.I., Brei V.V. The transformation of glycerol to 1,2-propanediol on bifunctional catalysts. *Chem Phys Tech Surf.* 2012. **3**(1): 61. [in Russian].
5. Mohamad M.H., Awang R., Yunus W.Md.Z.W. A Review of Acetol: Application and Production. *Am. J. Appl. Sci.* 2011. **8**(11): 1135.
6. Brei V.V., Sontsev V.M. Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulpho-acidic Dowex DR-2030-catalyst. *Catalysis and Petrochemistry.* 2012. **21**: 30. [in Russian].
7. Li J.J. *Name reactions.* (Berlin: Heidelberg, New York: Springer, 2006).
8. Lutsenko I.Ph. *Organic reaction.* V. 9. (Moscow: Inostr. Lit., 1959). [in Russian].
9. Berkessel A., Andreae M.R.M. Efficient catalytic methods for the Baeyer–Villiger oxidation and epoxidation with hydrogen peroxide. *Tetrahedron Letters.* 2001. **42**(12): 2293.
10. Prudius S.V. Syntheses conditions and tungsten concentration effect on WO_3/ZrO_2-SiO_2 acid oxide properties. *Catalysis and Petrochemistry.* 2012. **20**: 131. [in Russian].
11. Nenitescu C.D. *Organic chemistry.* V. 1 (Moscow: Inostr. Lit., 1963). [in Russian].
12. Hawkins E.G.E. *Organic peroxides. Their Formation and Reaction.* (Moscow: Chemistry, 1964). [in Russian].

Поступила 17.12.2014, принята 25.09.2015