

Отримання 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану на твердих кислотних каталізаторах

М.Є. Шаранда

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17

Досліджено каталітичне перетворення пропіленгліколю як єдиного сировинного компонента на 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан на твердих кислотних каталізаторах при 120–240 °С. Показано, що найвищий вихід (55 %) ацеталю при 78 % конверсії пропіленгліколю досягається на катіонообмінній смолі КУ-2.8, а найкраща селективність (92 %) – на каталізаторі на основі фосфорновольфрамової кислоти.

Останнім часом зростає інтерес до такого класу сполук, як ацеталі, зокрема до циклічних ацеталів (оксоланів) [1]. Найпоширеніший загальний метод отримання ацеталів полягає у взаємодії спирту (для циклічних ацеталів – поліолу) з карбонільною сполукою – альдегідом або кетоном [2]. Каталізаторами реакції є кислоти, зокрема тверді. При цьому вважають, що для протонування карбонільної групи достатньо кислотних центрів середньої або навіть слабкої сили [3].

В окремих випадках карбонільну сполуку для синтезу ацеталі не обов'язково подавати в реакційну суміш. Вона може утворюватись *in situ* внаслідок перетворення відповідного спирту. Так, каталітичним окисненням або дегідруванням частини спирту отримують альдегід, який далі реагує з іншою частиною спирту з утворенням ацеталів [4]. Це дає змогу уникнути синтезу, очищення і зберігання альдегіду, котрий є досить летким і токсичним. У разі гліколів, зокрема пропіленгліколю, карбонільну сполуку можна одержати за реакцією дегідратації. Так, у працях [5, 6] повідомлялось про ефективну дегідратацію пропіленгліколю до пропіонового альдегіду за використання кислотних каталізаторів на основі оксиду вольфраму або кремній-вольфрамової кислоти, нанесених на SiO₂. При цьому як побічний продукт утворюється циклічний ацеталь.

Пропіленгліколь стає дедалі доступнішим, оскільки його можна синтезувати способом первинних або вторинних перетворень відновлюваної сировини. Так, у низці праць запропоновано отримувати пропіленгліколь каталітичним перетворенням вуглеводів [7–9]. В іншому циклі праць [10, 11] пропіленгліколь синтезували з гліцерину, який, у свою чергу, отримували як побічний продукт виробництва біодизелю.

Як відомо, циклічні ацеталі на основі пропіленгліколю й аліфатичних альдегідів нетоксичні [12, 13]. Так, ацеталь за участі пропіонового альдегіду – 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану, CAS № 4359-46-0 належить до

класу приправ і спецій [11]. Він має температуру кипіння 117 °С, приємний запах [14], і разом з іншими гомологами його можна розглядати як нетоксичний розчинник, а також як перспективну добавку до моторних палив [1]. Однак на сьогодні на світовому ринку є лише кілька виробників цього продукту, тому він малотоннажний і доволі дорогий.

Мета роботи полягала у вивченні прямого синтезу 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану із пропіленгліколю як єдиного сировинного компонента.

Експериментальна частина

Як каталізатори використано сульфокатіоніт КУ-2.8 (ГОСТ 20298-74) (“Азот”, Черкаси), змішаний кислотний оксид ZrO₂-SiO₂ (далі – ZrSi) та фосфорновольфрамову кислоту, нанесену на силікагель (далі – PWS-1). Сульфокатіоніти відомі як ефективні каталізатори синтезу ацеталів [15]. На каталізаторі ZrO₂-SiO₂ ефективно утворюються також циклічні ацеталі [15, 16]. Високий вихід циклічного ацеталю пропіленгліколю і бутилового альдегіду отримано на кремній-вольфрамовій кислоті, прищепленій до поліаміду [17]. Фосфорновольфрамова кислота, нанесена на кремнезем, – хороший каталізатор дегідратації поліолу [18].

Каталізатор PWS-1 було отримано обробкою силікагелю “КСКГ” водно-спиртовим (1 : 1 за масою) розчином фосфорновольфрамової кислоти H₃PW₁₂O₄₀ протягом 2 год з наступним висушуванням при 70 °С протягом 1 год під вакуумом і прожарюванням при 400 °С протягом 2 год. Вміст фосфорновольфрамової кислоти становив 30 %.

Каталізатор ZrSi (Zr : Si = 1 : 2 моль) синтезували за методикою, описаною у праці [19].

Придбаний у виробника сульфокатіоніт КУ-2.8 перед використанням спочатку промивали етанолом, потім пропіленгліколем.

Експерименти з отриманням ацеталю проводили з використанням скляного термостатованого реактора

Таблиця 1. Текстульні та кислотні параметри катализаторів

Катализатор	$S_{\text{штг}}$, м ² /г	$r_{\text{пор}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	H_0	[BH], ммоль/г
KY-2.8	15	—	2,8	-5,6	4,1
ZrO ₂ -SiO ₂	390	1,2	0,24	-11,5	1,7
PWS-1	350	4,5	0,5	-5	2,1

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

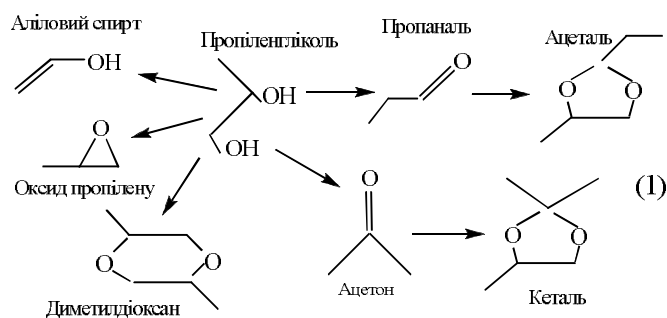
діаметром 4 мм з фіксованим шаром катализатора об'ємом 3,5 см³. Пропіленгліколь подавали в реактор за атмосферного тиску з об'ємною швидкістю (LHSV) 0,7–4,6 год⁻¹ за допомогою дозатора Orion M361. Температуру підтримували в межах 120–240 °С. Газу-носія не застосовували.

Продукти реакції аналізували методами газової хроматографії (Chrom-5 з 30 м капілярною колонкою) та ¹³С ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400). Ідентифікація продуктів за їх ¹³С ЯМР спектрами проведена за базою даних [SDSWeb : <http://sds.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)].

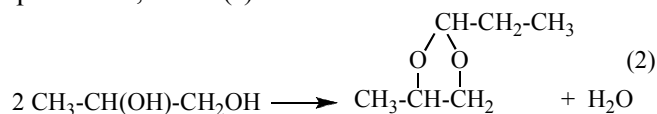
Результати досліджень та їх обговорення

Текстульні та кислотні характеристики застосованих катализаторів наведено в табл. 1. Серед застосованих катализаторів найсильніші кислотні центри ($H_0 = -11,5$) мав змішаний оксид цирконію і кремнію, найвищу поверхневу концентрацію кислотних центрів (1,64 нм⁻²) – KY-2.8.

Можливі перетворення пропіленгліколю на цих катализаторах ілюструє схема (1). Дегідратація частини пропіленгліколю до пропаналу або ацетону і подальша взаємодія їх із залишковим пропіленгліколем приводить до утворення відповідно ацеталу – 2-етил-4-метил-1,3-діоксолану або кеталю – 2,2,4-триметил-1,3-діоксолану. Утворення алілового спирту, диметилдіоксану та оксиду пропілену в цьому випадку є небажаним.



Оскільки дегідратація за вторинною гідроксильною групою відбувається легше, на всіх використаних катализаторах утворювався в основному циклічний ацеталь пропіленгліколю і пропіонового альдегіду за брутто-рівнянням, схема (2):



Проте робочі діапазони цих катализаторів істотно відрізнялись (рис. 1). Так, помітна конверсія пропіленгліколю (> 10 %) спостерігалась на KY-2.8 вже при 125 °С. Максимальна селективність за ацеталем на KY-2.8 (88 %) досягалась за 140 °С. За температури вище 150 °С ставала відчутною термічна нестабільність смоли KY-2.8, що виражалось у зменшенні селективності за ацеталем. Відомо [20], що при 150 °С в результаті гідролізу сульфогруп утворюється H₂SO₄, яка є сильним окисником. Тому на KY-2.8 спостерігалось утворення більш ніж 10 побічних сполук, найголовнішими з яких були пропаналь, ацетон, кеталь – 2,2,4-триметил-1,3-діоксолан.

На катализаторі ZrSi конверсія пропіленгліколю починала різко зростати за температури >170 °С, проте саме при 170 °С селективність за ацеталем досягала максимуму.

З подальшим підвищенням температури селективність за ацеталем на ZrSi різко зменшувалась, оскільки зростав вміст проміжних і побічних продуктів (табл. 2), таких як пропаналь, ацетон, кеталь, аліловий спирт, диметилдіоксани (ДМД). Це, очевидно, є наслідком

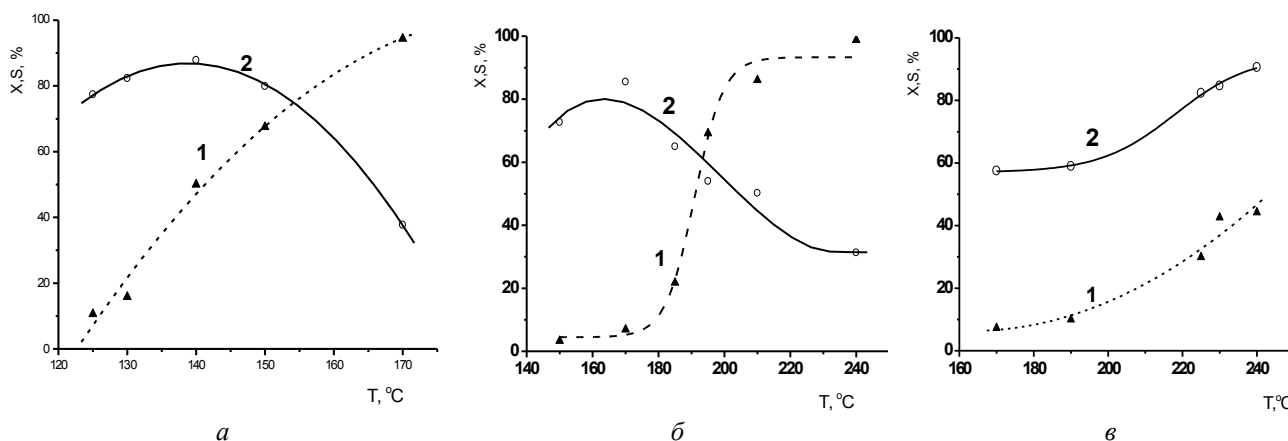


Рис. 1. Залежність конверсії пропіленгліколю (1) та селективності за ацеталем (2) від температури на катализаторах KY-2.8 (а), ZrSi (б), PWS-1 (в). HLSV = 1,7 год⁻¹

Таблиця 2. Вміст ацеталу і побічних продуктів перетворення пропіленгліколю на ZrSi, 3 год⁻¹

T, °C	Масова частка, %						
	ПГ ацеталь	пропаналь	ацетону	алілов. спирту	кеталу	ДМД	інших
185	8,8	2,1	6,1	0,3	0	0,7	0,8
195	37,4	6,3	16,6	0,7	1,7	3,5	3
210	41,5	12,6	19,2	1,2	4,6	4,0	1,8
240	35,5	29,3	22,5	1,6	5,0	5,5	4,1

Примітка. ПГ – пропіленгліколь

наявності на ZrSi надто сильних кислотних центрів ($H_0 = 11,5$). Попри те, що вміст ацетону доволі високий, кеталу утворюється відносно небагато – діоксолан синтезується переважно за участю альдегіду, а не кетону.

На катализаторі PWS-1 істотне перетворення пропіленгліколю починається з 190 °C, що обумовлено підвищенням активності катализатора на стадії дегідратації [18]. Зі зростанням температури селективність за ацеталем збільшується, оскільки проміжний продукт – пропаналь ефективно перетворюється на 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан, а вміст іншого напівпродукту – ацетону незначний. Утворення алілового спирту і диметилдіоксанів на PWS-1 не спостерігалось.

Різниця в температурних інтервалах роботи застосованих катализаторів може бути обумовлена відмінностями в дегідратації пропіленгліколю на цих катализаторах. Так, відомо [20], що дегідратація спиртів із проміжним утворенням сульфо-ефіру відбувається на сульфокатіонітах уже при 100–130 °C. На фосфорновольфрамівій кислоті, нанесеній на SiO₂, автори праці [18] спостерігали дегідратацію поліолу за значно вищих температур – 190–250 °C. Саме за таких температур починав утворюватись 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан і в наших дослідженнях.

Залежності конверсії і селективності від навантаження за оптимальної для кожного катализатора температури наведено на рис. 2.

Зі зростанням об'ємної швидкості подачі пропіленг-

ліколю (LHSV) конверсія закономірно зменшувалась. Найменше її зниження спостерігалось на смолі КУ-2.8: в інтервалі LHSV = 0,7–3 год⁻¹ конверсія пропіленгліколю спадала від 72 до 65 %. При цьому селективність не знижувалась (рис. 2, а), хоча вміст проміжного продукту – пропіонового альдегіду зростає. На ZrSi вміст пропіонового альдегіду також підвищувався, проте зменшувалась кількість інших побічних продуктів, а селективність за ацеталем зростала.

На катализаторі PWS-1 зі збільшенням навантаження вміст альдегіду не підвищувався, а селективність за ацеталем зростала і при HHSV = 5 год⁻¹ досягала 91 %.

Спад конверсії з посиленням навантаження на ZrSi та PWS-1 значно відчутніше, ніж на КУ-2.8, тобто кореляція спостерігалась не за силою, а за загальною кількістю кислотних центрів на поверхні цих катализаторів. Максимальний вихід ацеталу отримано за умов, наведених у табл. 3.

Катализатор КУ2.8 має перевагу з позицій потенційного промислового використання, оскільки за значно нижчої температури забезпечує вищий вихід і продуктивність за діоксоланом (до 1 л/л_{кат} за 1 год).

За конверсії пропіленгліколю понад 40 % продукти реакції утворюють дві фази, причому діоксолан міститься в обох. З водою він утворює азеотропну суміш, що кипить при 97 °C. Дистилат знову розшаровується на дві фази. При цьому у верхній фазі міститься менш 0,5 % води, тому виділяли 2-етил-4-метил-1,3-

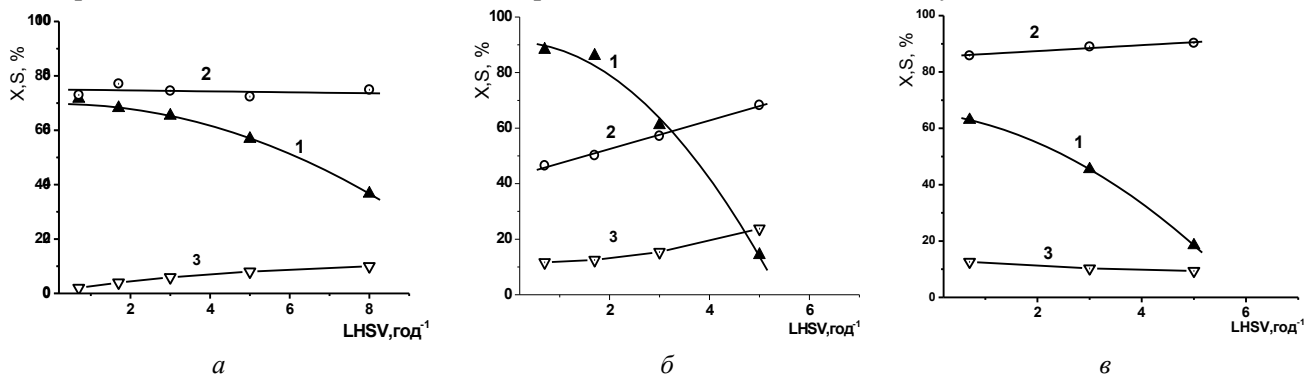


Рис. 2. Залежність конверсії пропіленгліколю (1) і селективності за ацеталем (2) й пропаналем (3) від об'ємної швидкості подачі реагентів на катализаторах КУ-2.8 при 150 °C (а), ZrSi при 210 °C (б) та PWS-1 при 240 °C (в)

Таблиця 3. Умови досягнення максимального виходу ацеталу

Каталізатор	T, °C	LHSV, год ⁻¹	Максимальний вихід, %	Конверсія, %	Селективність, %	Продуктивність, ммоль/мл _{кат} за 1 год
KU-2.8	150	1,7	55	71	78	8,1
ZrSi	210	1,7	43	86	50	6,3
PWS-1	240	0,7	54	63	86	3,3

діоксолан ректифікацією нескладно.

Отже, 2-етил-4-метил-1,3-діоксолан можна отримати каталітичним перетворенням пропіленгліколю з проміжним утворенням пропаналу на кислотних каталізаторах при 120–240 °C. Вихід діоксолану сягає 55 % (на катіонообмінній смолі КУ-2.8), селективність – 91 % (на фосфорновольфрамівій кислоті, нанесеній на SiO₂).

1. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н., *Нефтехимия*, 2015, **55** (1), 3–24.

2. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф., *Химия ацеталей*, Москва, Наука, 1975.

3. Climent M.J., Corma A., Iborra S. et al., *J. Catal.*, 1996, (161), 783.

4. Aline C. Bueno, José A. Gonçalves, Elena V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A: General*, 2007, **329** (1), 1–6.

5. Mori K., Yamada Y., Sato S., *Ibid.*, 2009, **366** (2), 25, 304–308.

6. Sun D., Yamada Y., Sato S., *Ibid.*, 2014, (487), 234–241.

7. Sun J., Liu H., *Catal. Today*, 2014, **234** (1), 75–82.

8. Liu Ch., Zhang Ch., Liu K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2015, (72), 189–199.

9. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М., *Гликоли и другие производные окисей этилена и*

пропилена, Москва, Химия, 1976.

10. Akiyama M., Sato S., Takahashi R. et al., *Appl. Catal. A: General*, 2009, (371), 60–66.

11. Srinivas Godavarthy, Wei-Yang Su, Ralph M. Digulio et al., *Pat. WO2009149047 USA*, Publ. 12.10.2009.

12. <https://www.alfa.com/en/catalog/H32187>.

13. <http://www.thegoodscentscompany.com/flonly-e.htm>.

14. Scheeitzer L., Noblet J., Suffet I.H., *Water Scie. and Technol.*, 1999, **40** (6), 293–298.

15. Сонцев В.М., Брей В.В., *Хімія, фізика і технологія поверхні*, 2014, **5** (1), 42–46.

16. Бондаренко Є.А., Шаранда М.Є., Брей В.В., *Там само*, 2015, **6** (4), 520–526.

17. Shuigin Y., Shaomin S., Xieqing Y., *Front. Chem. China*, 2006, (1), 82–85.

18. Sun P., Yu D.H., Hu Y. et al., *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, **28** (1), 99–105.

19. Прудис С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1–5.

20. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е., *Успехи химии*, 1971, **40** (12), 2250–2279.

Надійшла до редакції 09.10.2015 р.

Получение 2-этил-4-метил-1,3-диоксолана на твердых кислотных катализаторах

М.Е. Шаранда

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17*

Исследовано каталитическое превращение пропиленгликоля как единственного сырьевого компонента в 2-этил-4-метил-1,3-диоксолан на твердых кислотных катализаторах при 120–240 °С. Показано, что самый высокий выход (55 %) ацетали при 78 % конверсии пропиленгликоля достигается на катионообменной смоле КУ-2.8, а самая высокая селективность (92 %) – на катализаторе на основе фосфорновольфрамовой кислоты.

Obtaining of 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane over solid acidic catalysts

M. Ye. Sharanda

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17*

Catalytic transformation of propylene glycol as a sole raw component into 2-ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane over solid acidic catalyst at 120–240 °C was investigated. The highest yield (55 %) of the acetal at 78 % propylene glycol conversion was achieved over cation exchange resin KU-2.8, whereas the highest selectivity toward acetal – 92 % was observed over catalyst based on phosphotungstic acid.