

Этерификация уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокислотном катализаторе Dowex DR-2030

В.В. Брей, В.М. Сонцев

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

В стационарных условиях изучены процессы этерификации уксусной и акриловой кислот гидроксиацетоном на сульфокатионите Dowex-DR2030 и смешанном оксиде ZrO_2-SiO_2 . Высокоселективное образование ацетонилацетата наблюдается на катализаторе Dowex-DR2030 при 60–80 °С. Этерификация акриловой кислоты сопровождается образованием таких побочных продуктов, как 3-гидроксипропионовая кислота и кетилали.

Получение востребованных химических продуктов на основе возобновляемого сырья, в том числе из блок-соединений [1], привлекает внимание многих исследователей. Японскими учеными предложен процесс гидрирования водно-глицериновой смеси в пропиленгликоль на медьсодержащем катализаторе [2]. При этом в качестве промежуточного продукта образуется гидроксиацетон (ацетол). Высокая селективность по ацетолу (85 %) наблюдается в случае дегидратации глицерин-этанольной смеси в атмосфере аргона при 230 °С на Cu/Al_2O_3 -катализаторе [3]. Этот реакционноспособный α -оксикетон может рассматриваться как исходное сырье для синтеза кетозэфиров, ацеталей и других оксигенатов.

В этом сообщении излагаются результаты получения ацетонилацетата и ацетонилакрилата на кислотных катализаторах.

Экспериментальная часть

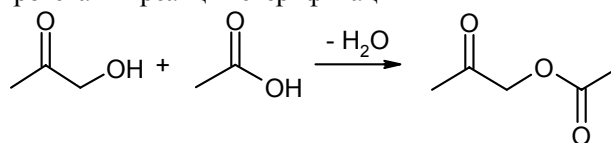
Гидроксиацетон 95 %-й (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe), уксусная кислота ледяная (х.ч.), акриловая кислота (х.ч.) и перегнанный над цеолитом NaA этилацетат использовали в качестве реагентов. Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst (Supelco) с содержанием кислотных центров 4,6 ммоль/г и смешанный ZrO_2-SiO_2 -оксид ($Si:Zr = 2:1$, $300 \text{ м}^2/\text{г}$, $[BH] = 1,3 \text{ ммоль/г}$; $H_0 \geq -11,2$), синтезированный по методике [4], применяли как кислотные катализаторы. Каталитические эксперименты проведены в стационарных условиях, как с применением вращающегося автоклава (60 об/мин), так и при атмосферном давлении в стеклянном реакторе с перемешиванием. Опыты под давлением проводили в температурном интервале от 60 до 100 °С в течение 2–7 ч. Обычно 15 мл смеси кислота–ацетол помещали в тефлоновый стаканчик (25 мл) и добавляли 10 мас. % катализатора. Мольное отношение (М) кислота : ацетол варьировали в пределах от 7 : 1 до 1 : 1. При атмосферном давлении эксперименты проводили с продув-

кой реактора азотом (30–50 мл/мин) для удаления образующейся воды при $M = 3$.

Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Chrom-5 с капиллярной колонкой 50 м и на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400. Для идентификации наблюдаемых линий 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).

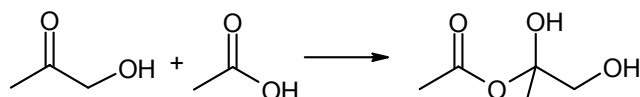
Результаты исследований и их обсуждение

Продуктом реакции гидроксиацетона с уксусной кислотой, как показывают ^{13}C ЯМР-спектры (рис. 1), является сложный эфир – ацетонилацетат. Так, в спектре продукта наблюдали сигналы как исходных реагентов – CH_3COCH_2OH при 208, 69, 25 м.д. и CH_3COOH при 176 и 20 м.д., так и достаточно интенсивные линии образующегося ацетонилацетата при 203, 172, 68, 26 и 20 м.д. (рис. 1), что свидетельствует о протекании реакции этерификации



При 60–80 °С наблюдали практически 100 %-ю селективность по ацетонилацетату.

На рис. 2 приведены значения конверсии ацетола по кетозэфиру при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030. С повышением температуры реакции с 60 до 100 °С конверсия возросла до 90 %, однако селективность снизилась на 5–10 %. Основным побочным продуктом явился полукетилаль (106, 104, 86 и 85 м.д.), образующийся по реакции



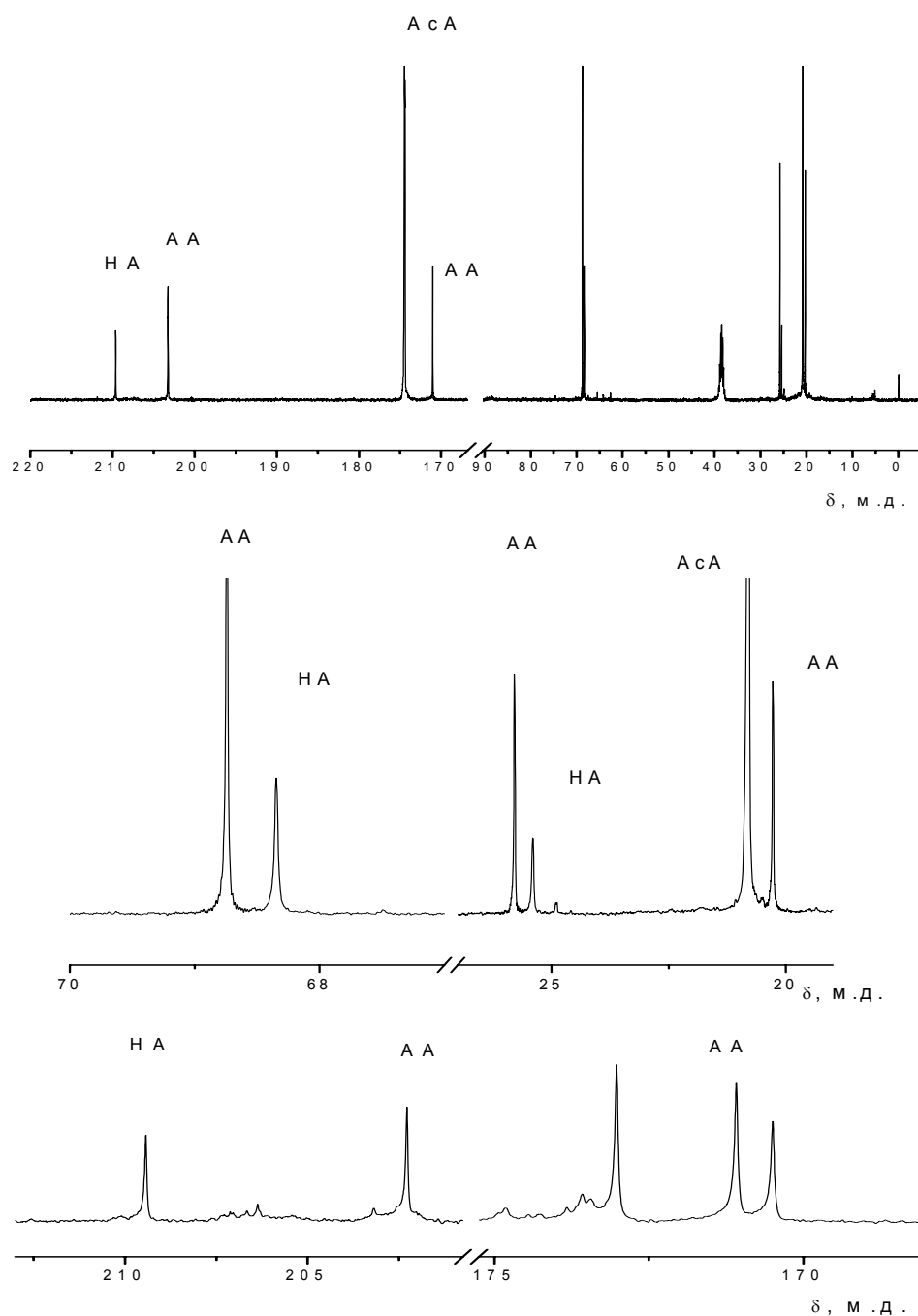


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр продуктов этерификации уксусной кислоты ацетоном на катализаторе Dowex-DR2030 при 80 °С, представленный в различных интервалах химического сдвига: HA – ацетон; AA – ацетонилацетат; AcA – уксусная кислота

Влияние мольного отношения кислоты : ацетон на выход кетоэфира нивелируется с повышением температуры (рис. 2), поэтому отношение $M = 3$ близко к оптимальному. Изучаемая реакция, как и другие процессы этерификации, является обратимой и протекает достаточно медленно. Проведение этерификации при атмосферном давлении с отдувкой воды в токе азота при 80 °С позволило получить 78 %-ю конверсию ацетона при практически 100 %-й селективности по эфиру после 6-часового протекания реакции. Следует отметить, что выбор сульфокислотного катализатора оказался весьма удачным, поскольку гидроксиацетон про-

являет тенденцию к автоконденсации как на кислотных, так и на основных катализаторах с образованием димеров и тетрамеров.

В отличие от сульфокатионита Dowex DR-2030, оксидный смешанный оксид $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оказался неприемлемым катализатором для изучаемого процесса, поскольку он катализирует преимущественно присоединение молекул кислоты по карбонильной группе ацетона с образованием кетилалей и полукетилалей. Это связано с различной силой кислотных центров катализаторов. При более низком содержании В-центров в $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (1,3 ммоль/г) их сила примерно

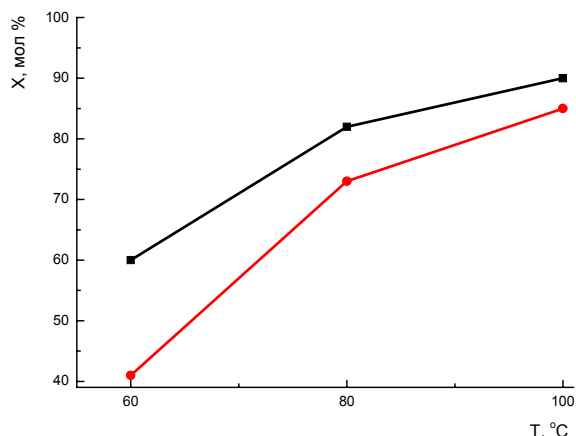
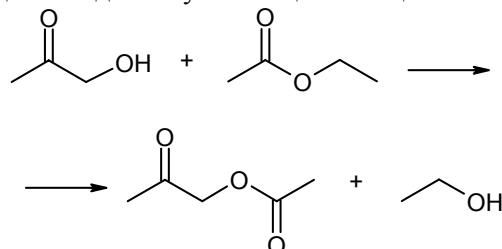


Рис. 2. Конверсия ацетона при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030 при $M = 3$ (■) и $M = 5$ (●)

на 5 порядков выше ($H_0 \geq -11,2$), чем на Dowex DR-2030 ($H_0 \geq -5,6$).

Известный лабораторный метод получения ацетона

[5] включает конденсацию хлорацетона или бромацетона с формиатом либо ацетатом натрия или калия до ацетонилацетата с последующим его метанолизом в кислой среде. Мы провели эксперименты по реализации обратной реакции переэтерификации этилацетата с ацетоном для получения ацетонилацетата



Результаты исследования представлены в таблице. Dowex DR-2030 обеспечивает 75–85 %-ю конверсию ацетона при 80–100 °C. Однако по сравнению с уксусной кислотой использование этилацетата снизило селективность по ацетонилацетату до 50–60 % за счет побочной реакции образования полукеталей и кеталей из выделяющегося этанола и ацетона. Эти продукты идентифицированы в ^{13}C ЯМР-спектрах по сигналам при 106–103 м.д. и 88–85 м.д. соответственно. Из-

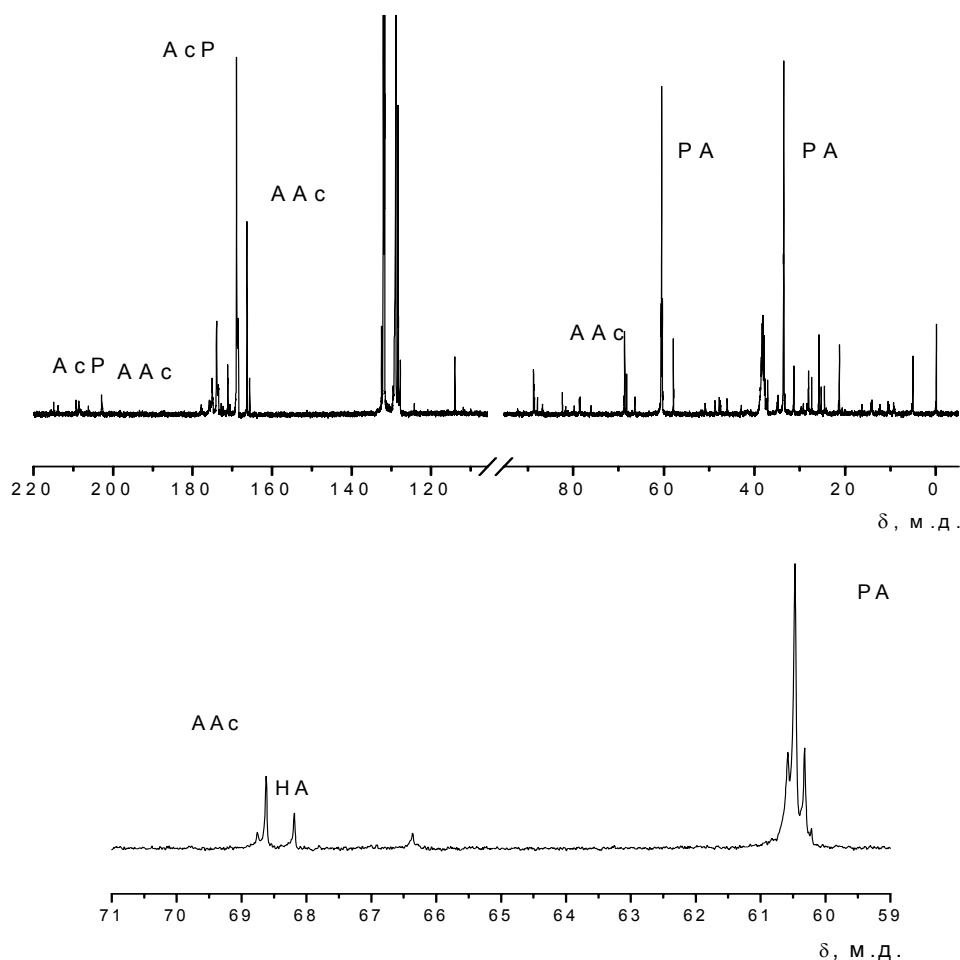


Рис. 3. ^{13}C ЯМР-спектр продуктов этерификации акриловой кислоты ацетоном на катализаторе Dowex-DR2030 при 80 °C, представленный в различных интервалах химического сдвига: НА – ацетон; ААс – ацетонилакрилат; АсА – акриловая кислота, РА – 3-гидроксипропионовая кислота

Таблица. Конверсия ацетола и селективность по ацетонилацетату для реакционной смеси этилацетат–ацетол (M = 3)

Катализатор	T, °C*	Конверсия ацетола, (%)	Селективность по ацетонилацетату (мол. доля, %)
Dowex DR-2030	60	52	51
	80	76	62
	100	85	48
ZrO ₂ -SiO ₂ (Si/Zr = 2)	80	31	30
	100	80	40

* 2 ч, автоклав

вестно, что при обработке гидроксиацетона метанолом в присутствии хлористого водорода образуется циклический эфир димера (ацеталь) C₈H₁₆O₄ [5].

В случае взаимодействия ацетола с акриловой кислотой в продуктах реакции находится ацетонилакрилат, сигналы которого обнаружены в ¹³C ЯМР-спектрах при 203, 166, 131, 126, 68,2 и 26 м.д. (рис. 3). Однако в отличие от уксусной кислоты этерификация акриловой кислоты осложняется реакцией присоединения образующейся воды по двойным связям CH₂=CHCOOH с образованием 3-гидроксипропионовой кислоты (δ = 176, 60, 34 м.д.; рис. 3), а также кетилалей (δ = 117–85 м.д.). Значения конверсии ацетола и селективности по ацетонилакрилату представлены на рис. 4. Проведение реакции при 80 °C с отдувкой образующейся воды позволило практически исключить образование 3-гидроксипропионовой кислоты. Однако при этом суммарное содержание побочных кетилалей (мол. доля 60, %) превысило выход ацетонилакрилата.

Таким образом, показано, что ацетонилацетат может быть получен с высокой селективностью при этерификации уксусной кислоты ацетолом на сульфокислотном катализаторе при 80 °C. Ацетонилацетат с

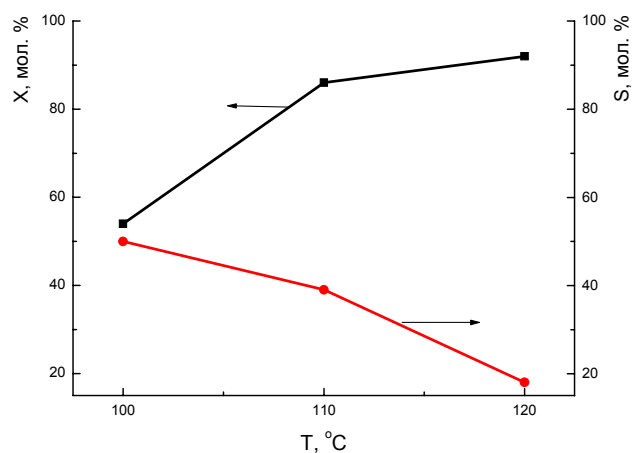


Рис. 4. Конверсия ацетола (■) и селективность (●) по ацетонилакрилату при различных температурах на катализаторе Dowex DR-2030 при M = 3

температурой кипения 174 °C может найти применение как высококипящий растворитель.

1. Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, (12), 539.
2. Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M., *Appl. Catal. A*, 2009, (371), 60.
3. Шаранда М.Е., Сонцев В.М., Прудюс С.В., Брей В.В., *Химия, физика и технология поверхности*, 2012, 3 (1), 61.
4. Прудюс С.В., *Катализ и нефтехимия*, 2010, (18), 1.
5. Неницеску К.Д., *Органическая химия*, Москва, 1962, т. 2.

Поступила в редакцию 05.09.2012 г.

Естерифікація оцтової та акрилової кислот гідроксіацетоном на сульфокислотному каталізаторі Dowex DR-2030

В.В. Брей, В.М. Сонцев

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

За стаціонарних умов досліджено процеси естерифікації оцтової та акрилової кислот із гідроксіацетоном на сульфокислотному Dowex DR-2030 та змішаному ZrO_2-SiO_2 каталізаторах. Висока селективність за ацетонілацетатом спостерігається на каталізаторі Dowex DR-2030 при 60–80 °С. Естерифікація акрилової кислоти супроводжується утворенням таких побічних продуктів, як 3-гідроксипропіонова кислота і кетілалі.

Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulpho-acidic Dowex DR-2030-catalyst

V.V. Brey, V.M. Sontsev

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

Esterification of acetic and acrylic acids with hydroxyacetone over sulphocationite Dowex DR-2030 and mixed ZrO_2-SiO_2 oxide under steady-state conditions have been studied. It has been found that high-selective formation of acetyl acetate is observed over Dowex DR-2030 catalyst at 60–80 °C. Esterification of acrylic acid is accompanied by formation of such by-products as 3-hydroxypropionic acid and kethylals.