



УДК 544.47

Член-корреспондент НАН України В. В. Брей, С. И. Левицкая,
Д. В. Шистка

Селективная конверсия смеси дигидроксиацетон — этанол в этиллактат на амфотерном ZrO_2-TiO_2 катализаторе

Изучена каталитическая трансформация дигидроксиацетона в этанольном растворе на твердых кислотах и амфотерном ZrO_2-TiO_2 оксиде. Показано, что основным продуктом конверсии дигидроксиацетона на Amberlyst 15 и ZrO_2-SiO_2 является полуацеталь метилглюкосяля, а на амфотерном ZrO_2-TiO_2 катализаторе — этиллактат с селективностью до 90%. Выход этиллактата 70–90% при 140–150 °С.

Этиловый эфир молочной кислоты — этиллактат в настоящее время достаточно широко применяется в качестве экологически приемлемого, биоразлагаемого растворителя, который получают из возобновляемого сырья — молочной кислоты и этанола [1]. В последние годы появились работы по получению метиллактата [2, 3] и этиллактата [4] из дигидроксиацетона с применением твердых катализаторов. В качестве катализаторов использовались деалюминированный фожазит в H-форме (H-USY-6) [2], ионзамещенный монтморилонит (Sn-Mont) [3] и титансиликаты (TS-1, Ti-MCM-41) [4]. В данном сообщении изложены результаты по трансформации этанольных растворов дигидроксиацетона в этиллактат на кислотных и амфотерном катализаторах.

Экспериментальная часть. В качестве катализаторов тестировали сульфосмолу Amberlyst 15 (“Aldrich”) и смешанные оксиды ZrO_2-TiO_2 , а также ZrO_2-SiO_2 (мольное соотношение $Zr : Si = 1 : 2$), полученный по методике, описанной в статье [5]. Образцы TiO_2-ZrO_2 с различным атомным соотношением $Ti : Zr$ синтезировали золь-гель методом из солей соответствующих металлов. А именно: рассчитанное количество $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяли в дистиллированной воде и при перемешивании доливали соответствующий объем предварительно приготовленного 2,21 моль/л раствора $TiCl_4$. Избыточную соляную кислоту нейтрализовали добавлением раствора аммиака до $pH \approx 1,5$. Затем прибавляли избыток (50% к стехиометрии) карбамида и выдерживали раствор при температуре 90 °С 15 ч. Полученный гель промывали водой до удаления хлорид-ионов в промывных водах, высушивали при 120 °С, а затем кальцинировали при 450 °С в течение 2 ч (скорость нагрева 2 °С/мин).

© В. В. Брей, С. И. Левицкая, Д. В. Шистка, 2013

Нами синтезированы образцы ZrO_2-TiO_2 с мольным соотношением $Zr : Ti$ от 6 : 1 до 1 : 6. Обозначение образца, например $ZrTi3$, означает, что в оксидной матрице содержится в три раза больше ионов Ti^{4+} , чем ионов Zr^{4+} . Синтез TiO_2 и ZrO_2 проводили по аналогичной методике без добавления солей циркония или титана соответственно.

Силу кислотных и основных центров образцов TiO_2-ZrO_2 в терминах функций кислотности (H_0) и основности (H_-) определяли по стандартной методике с применением 0,1% растворов индикаторов в циклогексане и этаноле. Для определения общей концентрации кислотных или основных центров использовали метод обратного титрования соответственно *n*-бутиламина или бензойной кислоты в присутствии индикатора бромтимолового синего.

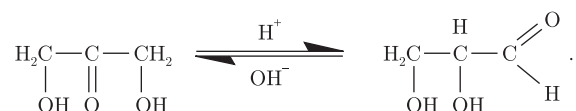
Каталитическую активность полученных ZrO_2-TiO_2 образцов оценивали в тестовой термопрограммируемой реакции (ТПР) превращения 2-метил-3-бутин-2-ола [6].

Параметры пористой структуры образцов определяли стандартным методом низкотемпературной адсорбции азота (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser).

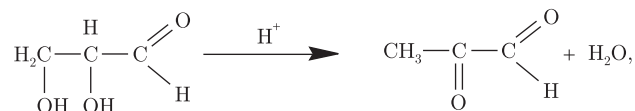
В качестве реакционной смеси использовали 8%-й по массе раствор дигидроксиацетона (>98%, "Merk") в обезвоженном этаноле. Реакцию проводили при 100–160 °С в течение двух часов в автоклавах с тефлоновыми вкладышами (25 мл) при вращении со скоростью 60 об/мин. В автоклав помещали навески дигидроксиацетона (0,5 г), этанола (5,6 г) и 0,3 г катализатора (5% по массе). После окончания реакции продукт отфильтровывали от катализатора и нагревали при 80 °С для удаления избыточного спирта.

Анализ продуктов реакции проводили методами ^{13}C ЯМР спектроскопии ("Bruker Avance 400") и газовой хроматографии ("Chrom-5" с 50 м капиллярной колонкой). 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 рассчитывали в мольных процентах из полученных ^{13}C ЯМР спектров продуктов реакции.

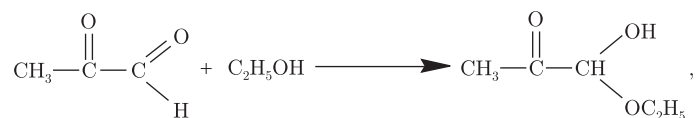
Результаты и их обсуждение. Схему трансформации 1,3-дигидрокси-2-пропанона в этиллактат, основываясь на свойствах оксиальдегидов и оксикетонов [7], можно представить следующим образом. В начале происходит перегруппировка Лобри де Брюни-ван Экенштайна:



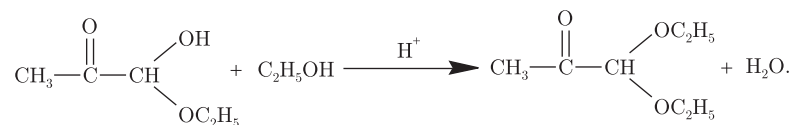
В кислой среде равновесие смещается в сторону образования глицеринового альдегида. Далее (также с участием протонов катализатора) наблюдается отщепление воды с образованием пировиноградного альдегида:



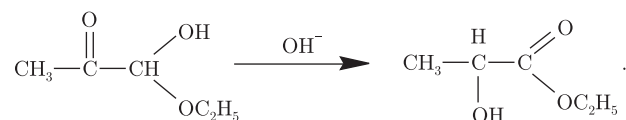
являющегося ключевым промежуточным продуктом. Метилглиоксаль гладко образует с этанолом полуацеталь:



который в присутствии кислот превращается в ацеталь:



Причем, образование ацетала является не желательным в данном случае. Изомеризации полуацетала в этиллактат способствует щелочная среда:



Приведенную схему подтверждают полученные результаты. Так, анализ продуктов реакции, полученных на типичных твердых кислотах — Amberlyst 15 и $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2$ (табл. 1), показывает, что при 100%-й конверсии дигидроксиацетона основным продуктом является полуацеталь метилглиоксаля, который не трансформируется в присутствии кислот в этиллактат. Далее продукт, полученный на кислотном катализаторе, с 15%-м содержанием этиллактата был повторно помещен в автоклав и нагрет до 100 °С, но в присутствии твердого основания — гидроталькита. При этом выход лактата повысился до 60% с соответственным снижением содержания ацеталей.

Таким образом, для селективного превращения дигидроксиацетона в этиллактат необходим амфотерный катализатор, на поверхности которого присутствуют как кислотные, так и основные центры.

В качестве такого катализатора был применен амфотерный $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ оксид. Его отличительной особенностью является то, что он катализирует как дегидратацию тестовой молекулы 2-метил-3-бутин-2-ола (МВОН) с участием кислотных центров, так и ее деструкцию до ацетилена ($m/e = 26$) и ацетона ($m/e = 58$) на основных центрах. Причем дегидратация спирта с образованием метил-3-бутен-1-ина ($m/e = 66$) наблюдается при более низких температурах, чем его деструкция (рис. 1). Это позволяет сказать, что $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ — амфотерный катализатор в отношении к МВОН. Обычно твердые кислоты катализируют только дегидратацию МВОН, а твердые основания — деструкцию МВОН.

Таблица 1. Конверсия дигидроксиацетона и селективность образования продуктов на различных катализаторах (100 °С, 2 ч)

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, % (моль)		
		этиллактат	полуацеталь	ацеталь
Amberlyst 15	100	—	81	19
Zr-2Si	73	18	57	25
ZrO ₂	73	11	22	62
TiO ₂	79	9	81	—
ZrTi8	88	20	77	3
ZrTi6	94	18	79	3
ZrTi4	94	22	76	2
ZrTi3	91	22	78	—
ZrTi	72	29	71	—
2ZrTi	56	23	77	—

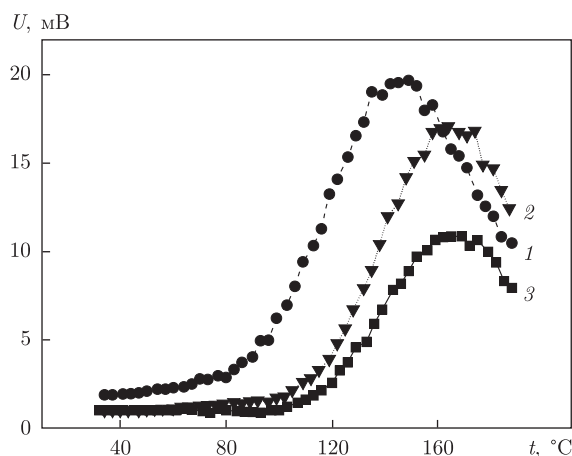


Рис. 1. ТПР спектры образования 3-метил-3-бутен-1-ина (1 – 66 а. е. м.), ацетона (2 – 58 а. е. м.) и ацетилена (3 – 26 а. е. м.) из 2-метил-3-бутин-2-ола, адсорбированного на $ZrTi_3$

Применение ZrO_2-TiO_2 позволило повысить содержание этиллактата в продуктах реакции (см. табл. 1). Лучшие результаты были получены на образцах ZrO_2-TiO_2 , в которых содержание ионов Ti^{4+} больше, чем ионов Zr^{4+} . Такие образцы характеризуются развитой поверхностью (160–300 m^2/g) и относятся к мезопористым материалам со средним диаметром пор 3–8 нм (табл. 2). Определенные индикаторным методом значения функций $H_0 \geq +1,5$ и $H_- \leq +7,2$ для $ZrTi_3$ указывают на наличие на его поверхности как слабокислотных (0,7 ммоль/г), так и слабоосновных центров (0,5 ммоль/г).

В ^{13}C ЯМР спектре продуктов реакции, полученных на $ZrTi_3$, практически отсутствуют сигналы дигидроксиацетона при 212 и 65 м. д., что говорит о его полной конверсии (рис. 2). При 120 °C наблюдается образование как полуацетала (δ , м. д.: 202, 95, 63, 25, 15), так и этиллактата (δ , м. д.: 176, (175), 67, 62, 20, 14). При повышении температуры реакции содержание этиллактата увеличивается и проходит через максимум при 150 °C с селективностью 92% (рис. 3). Дальнейший подъем температуры не желателен, поскольку вследствие альдольной конденсации глицеринового альдегида с дигидроксиацетоном [7] наблюдается образование темно окрашенных неперделельных соединений.

Таким образом, показано, что основным продуктом трансформации дигидроксиацетона в присутствии этанола на кислотных катализаторах — Amberlyst 15 и ZrO_2-SiO_2 являются полуацеталь и ацеталь пировиноградного альдегида. Применение амфотерного ZrO_2-TiO_2 катализатора позволило повысить селективность по этиллактату до 90%. При 140–150 °C выход этиллактата достигает 70–90%, что значительно выше значений (13–30%), полученных авторами статьи [4] на титансиликатах.

Таблица 2. Состав и текстурные параметры образцов TiO_2-ZrO_2

Образец	$S_{уд}, m^2/g$	$V_{пор}, cm^3/g$	$D_{пор}, nm$
ZrTi6	167	0,35	8,3
ZrTi4	165	0,32	7,8
ZrTi3	180	0,31	7,0
ZrTi	303	0,26	3,4
2ZrTi	267	0,23	3,4
6ZrTi	213	0,16	3,0

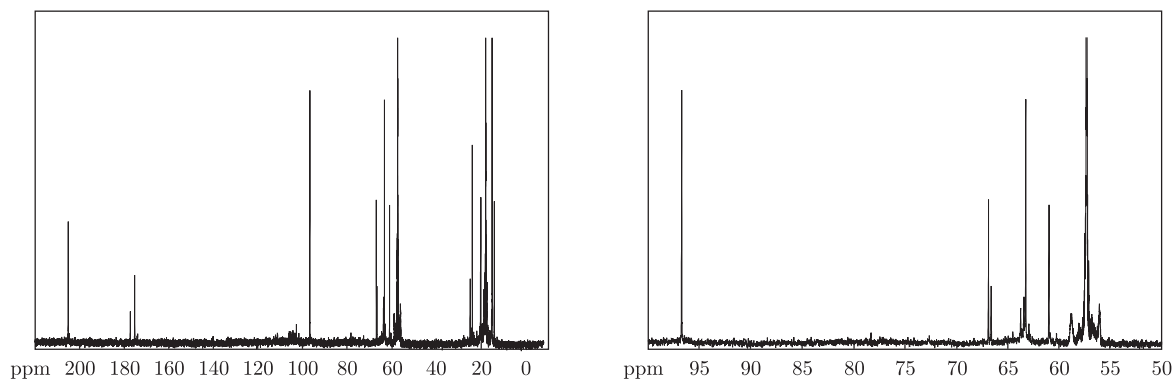


Рис. 2. ^{13}C ЯМР спектр продуктов превращения дигидроксиацетона на ZrTi_3 при $120\text{ }^\circ\text{C}$, представленный в различных диапазонах химического сдвига

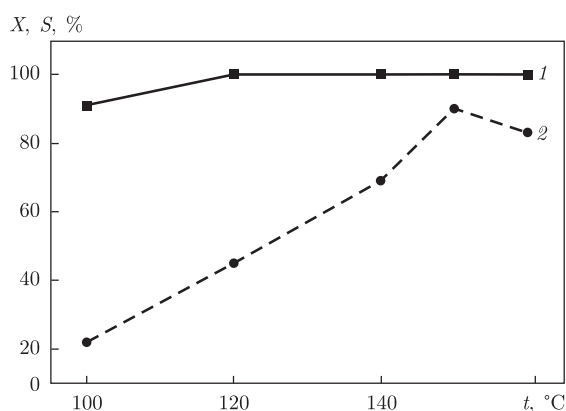


Рис. 3. Конверсия (X) дигидроксиацетона (1) и селективность (S) по этиллактату (2) на ZrTi_3 при различных температурах

1. *Pat. US 2006/0041165 A1. Continuous ethyl lactate preparation method / S. Tretjak, E. Burtin, R. Teissier. – Publ. 23.02.2006.*
2. *West R. M., Holm M. S., Saravanamurugan S. et al. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars // J. Catal. – 2010. – 269. – P. 122–130.*
3. *Wang J., Masui Y., Onaka M. Conversion of triose sugars with alcohols to alkyl lactates catalyzed by Brønsted acid tin ion-exchanged montmorillonite // Appl. Catal. B. – 2011. – 107. – P. 135–139.*
4. *Lin K., Li L., Sels B. F. et al. Titanosilicate beads as versatile catalysts for the conversion of trioses to lactates and for the epoxidation of alkenes // Catal. Today. – 2011. – 173. – P. 89–94.*
5. *Прудюс С.В. Синтез мезопористого кислотного оксида $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Катализ и нефтехимия. – 2010. – № 18. – С. 1–5.*
6. *Брей В.В. Корреляция между силой основных центров катализаторов и их активностью в тестовой реакции разложения 2-метил-3-бутин-2-ола // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – 44, № 5. – С. 310–314.*
7. *Неницеску К.Д. Органическая химия. Т. 2. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 1048 с.*

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 24.10.2012

Член-кореспондент НАН України В. В. Брей, С. І. Левицька, Д. В. Шістка

**Селективна конверсія суміші дигідроксіацетон — етанол
в етиллактат на амфотерному ZrO_2-TiO_2 каталізаторі**

Досліджено каталітичну трансформацію дигідроксіацетону в етанольному розчині на твердих кислотах та амфотерному ZrO_2-TiO_2 оксиді. Показано, що основним продуктом конверсії дигідроксіацетону на Amberlyst 15 і ZrO_2-SiO_2 є напівацеталь метилглюкسالю, а на амфотерному ZrO_2-TiO_2 каталізаторі — етиллактат з селективністю до 90%. Вихід етиллактату 70–90% при 140–150 °С.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine V. V. Brei, S. I. Levytska,
D. V. Shistka

**Selective conversion of dihydroxyacetone — ethanol mixture to ethyl
lactate over amphoteric ZrO_2-TiO_2 catalyst**

The catalytic transformation of dihydroxyacetone in the ethanol solution over solid acids and amphoteric ZrO_2-TiO_2 mixed oxide has been studied. It is shown that the main product of the dihydroxyacetone conversion on Amberlyst 15 and ZrO_2-SiO_2 is semiacetal of methyl glyoxal; whereas, on the amphoteric ZrO_2-TiO_2 catalyst — ethyl lactate with 90% selectivity. Ethyl lactate yield achieves 70–90% at 140–150 °С.