

# Propilpropionāta ketonizācija cinka hromīta katalizatora klātbūtnē

Vladislavs Stonkus, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Ludmila Leite, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Kristine Edolfa, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Mendel Fleisers, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Inta Liepinņa, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Andulis Shmidlers, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Aija Krumina, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Dzintra Rashmane, *Latvian Institute of Organic Synthesis*, Luba Ilieva, *Bulgarian Academy of Sciences*

**Kopsavilkums:** Izpētīta propilpropionāta ketonizācija uz cinka hromīta tipa katalizatora 300-400°C temperatūrā ūdens tvaiku klātbūtnē. Konstatēts, ka maksimālā ketonizācijas pakāpe (89,7 mol%) pie 99,7% propilpropionāta konversijas tiek sasniegta 350°C temperatūrā. Kā blakusprodukti reakcijā konstatēti metiletilketons, propanols, propanāls un propionskābe. Izpētīts arī ketonizācijas reakcijas gāzveida produktu sastāvs un konstatēts, ka pamatā tie ir ūdeņradis un oglekļa dioksīds. CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> un C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> saturs jūtami palielinās 375-400°C temperatūrā, kad pieaug molekulu destruktīvas īpatnības. Salīdzināti attiecīgā estera, skābes, aldehīda un spirta, kā arī etilacetāta un propilpropionāta konversijas un ketonizācijas rādītāji. Konstatēts, ka propilpropionāta ketonizācija norit selektīvāk nekā attiecīgā spirta vai aldehīda gadījumā un tikai nedaudz atpaliek no skābes ketonizācijas pakāpes. Secināts, ka esteru ketonizācija uz hromīta tipa katalizatora ir perspektīva ketonu iegūšanas metode. Propilpropionāta ketonizācijas selektivitāte ir par 2% zemāka kā etilacetāta, un selektivitātes optimums tiek sasniegts šaurākā temperatūras diapazonā.

**Atslēgas vārdi:** ketonizācija, esteris, propilpropionāts, cinka hromīta katalizators, dietilketons

Ir zināms, ka ketoni ir ļoti reaģētspējīgi savienojumi, kas atrod plašu pielietojumu polimēru, pesticīdu, stabilizatoru, fotomateriālu, smaržvielu un medikamentu sintēzē, kā arī tiek izmantoti kā šķīdinātāji un ekstrahenti [1]. Vairāk kā 30 ketonu sintēzes paņēmieni aprakstīti [2], taču šie paņēmieni ir saistīti ar vairāku reaģentu izmantošanu, ievērojamu daudzumu ražošanas atlikumu veidošanos un līdz ar to arī ražošanas izmaksu paaugstināšanos. Šai ziņā daudz perspektīvāks ir mūsu izstrādātais katalītiskais ketonu sintēzes paņēmiens. Patlaban liela uzmanība tiek pievērsta esteru ketonizācijai uz metālu oksīdu katalizatoriem, kas ir vairāku

rūpniecisku procesu pamatā. Galvenokārt tiek ketonizēti taukskābju alkilesteri, kurus iegūst, pārstrādājot biomasu, piem., rapšu eļļu, vai biodegvielu. Iegūtie esteri maisījumi ir zemāk virstoši par taukskābēm un vieglāk ketonizējami [3-9]. Pētot biomasas pārvērtības procesu kinētiku heksānskābes un tās butil- un amilesteru ketonizācijā [10], autori, starp citu, izsaka pieņēmumu, ka pēc esteru hidrolīzes ketonizējas tikai skābe, bet spirts ketonu neveido. Tomēr mūsu pieredze rāda, ka estera ketonizācijā uz hromīta tipa katalizatoriem arī spirta grupa aktīvi piedalās ketonizācijas reakcijā, ja reakcijas temperatūra ir pietiekami augsta. To mums izdevās pierādīt arī etilacetāta ketonizācijas gadījumā [8]. Propilpropionāta ketonizācija pētīta uz cinka hromīta tipa katalizatora, uz kura pirms tam tika sistemātiski izpētīta alifātisko aldehīdu [11], spirtu [12] un skābju [13, 14] ketonizācija, kā arī veikti katalizatora sastāva, īpašību un darbības mehānisma pētījumi [15]. Izmantotais katalizators ir sīki kristālisks (120-150 Å), nesimetriska sastāva, ar cinka hromīta nesakārtotu špīneļa struktūru un hromīta izšķīdušu ZnO. Cinka hromīta katalizatori tiek plaši izmantoti rūpniecībā arī furfuroļa dekarbonilēšanas, metanola sintēzes un citos procesos.

Propilpropionāta ketonizācija pētīta 300-400°C temperatūrā caurplūdes reaktorā, ūdens tvaiku klātbūtnē uz 38 ml cinka hromīta katalizatora (propilpropionāta : ūdens molārā attiecība bija 1:2). Propilpropionāta padeve 100 g/l kat.h. Šķīdros reakcijas produktus, kurus kondensēja -40°C temperatūrā, kā arī gāzveida produktus analizēja hromatogrāfiski [12, 16]. Propilpropionāta konversija un pārvērtību produktu sastāvs parādīts 1. tab., bet gāzveida produktu sastāvs un daudzums 2. tabula

1. TABULA

PROPILOPROPIONĀTA PĀRVĒRTĪBU ATKARĪBA NO REAKCIJAS TEMPERATŪRAS

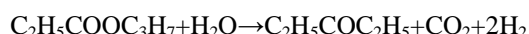
Reakcijas temperatūra, °C	Propilpropionāta konversija, %	Reakcijas produktu veidošanās selektivitāte, mol%				
		dietilketona	metiletilketona	propanola	propionskābes	propanāla
300	33,6	41,6	0,3	42,7	2,3	2,9
325	69,4	70,7	0,4	18,8	1,7	5,6
350	99,7	89,7	0,7	1,1	0,0	1,3
375	99,8	77,0	4,0	0,0	0,0	0,0
400	100,0	47,4	7,5	0,0	0,0	0,0

2. TABULA

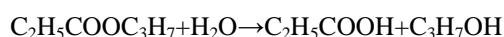
PROPILPROPIONĀTA PĀRVĒRTĪBU GĀZVEIDA PRODUKTI

Reakcijas temperatūra, °C	Gāzu daudzums, mol/mol izraģējušā propilpropionāta	Gāzu sastāvs, tilpuma %					
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
300	0,51	18,8	81,2	0,0	0,0	0,0	0,0
325	0,94	58,0	41,7	0,1	0,0	0,1	0,1
350	2,06	66,6	32,0	1,0	0,1	0,2	0,1
375	3,13	66,7	27,0	4,9	0,5	0,6	0,3
400	5,10	58,0	26,4	9,7	3,3	1,9	0,6

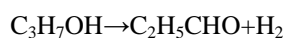
Reakcijas produktu analīze ļauj secināt, ka propilpropionāta ketonizācijas reakcija atbilst vienādojumam:



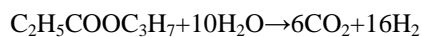
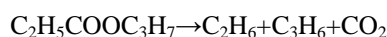
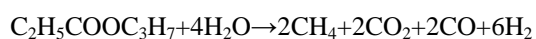
Pirmā reakcija, kas norit zemās temperatūrās, ir estera hidrolīze:



Radusies skābe ketonizējas līdz dietilketonam, bet spirts uzkrājas reakcijas produktos vai dehidrogenējas līdz aldehīdam. Augstākās temperatūrās ketonizējas arī propanols un propionskābes aldehīds, un rezultātā tiek sasniegta augsta ketonizācijas pakāpe (~90% pie 350°C):



Paaugstinot reakcijas temperatūru, palielinās izejvielas un reakcijas produktu destrukcija un gāzveida produktu daudzums (skat. 2. tabulu):



Salīdzinot propionskābes aldehīda, propanola, propionskābes un propilpropionāta ketonizāciju (3. tab.), redzam, ka šai rindā propionskābes aldehīdam ir zemākā konversijas pakāpe. Propilpropionātam tā ir ievērojami augstāka un atrodas starp spirta un skābes konversijas pakāpi. Dietilketona veidošanās selektivitāte propionskābei ir augstāka (95,0 mol%), un tā tiek sasniegta pie zemākas temperatūras (325°C). Propilpropionātam tā ir 89,7 mol% pie 350°C. Propionskābes aldehīda un propanola rādītāji ir zemāki (attiecīgi 83,2 un 78,3 mol%). Salīdzinot etilacetāta un propilpropionāta ketonizācijas rezultātus redzam, ka pēdējā konversijas pakāpe ir nedaudz zemāka, bet simetriskā ketona selektivitātes atšķirības ir būtiskākas. Ja pie optimālās ketonizācijas temperatūras – 350°C – dipropilketona veidošanās selektivitāte ir tikai par 2 mol% zemāka kā

acetona, tad pie zemākām un augstākām temperatūrām atšķirības ir ievērojamas. Zemākā temperatūrā ir ievērojami pieaudzis propanola un propanāla daudzums, ko varētu izskaidrot ar šī spirta zemāku reaģētspēju, salīdzinot ar etanolu, bet augstākā temperatūrā jūtami pieaudzis reakcijas gāzu daudzums, kas norāda uz izejvielas vai reakcijas produktu zemāku termostabilitāti. Rezultātā pentanona-3 veidošanās optimums ir ievērojami šaurākā temperatūras intervālā kā acetona. Bez tam, propilpropionāta ketonizācijas reakcijā rodas arī metilketons, kura iznākums pieaug, paaugstinoties reakcijas temperatūrai.

Uz iepriekš veikto pētījumu pamata var uzskatīt, ka esteri ketonizācijas mehānisms ievērojami līdzinās aprakstītajiem aldehīdu [11], spirtu [12] un skābju [14] ketonizācijas mehānismiem, tas ir, esteris adsorbējas uz katalizatora virsmas aktīvajiem centriem ar estera grupas skābekļa atomiem un ūdens tvaiku klātbūtnē var hidrolizēties par spirtu un skābi vai pārvērsties par divām virsmas karboksilāta molekulām, kuras iesaistās ketonu veidošanās procesā vai arī agresīvākos reakcijas apstākļos disociē sīkākos fragmentos un veido gāzveida produktus.

Tātad esteri ketonizācijas mehānisms ietver izejvielu molekulu disociāciju fragmentos un radušos molekulu fragmentu savstarpējo mijiedarbību, veidojot jaunas molekulas. Molekulu disociācijas un fragmentu asociācijas virzieni ir atkarīgi no katalizatora veida, reakcijas apstākļiem un reakcijas vides. Ievērojama loma ir ūdens klātbūtnei reakcijā, kas nodrošina gan estera hidrolīzi, gan virsmas karboksilātu veidošanos, gan reakcijas produktu veidošanos un to desorbēšanu no katalizatora virsmas. Ūdens molekulu fragmenti piedalās esteri pārvērtību elementārajās stadijās uz hromītu tipa katalizatora virsmas un reģenerē hidroksilgrupas uz katalizatora virsmas. Taču liels ūdens pārākums pastiprina izejvielu un reakcijas produktu molekulu destrukciju un radušos molekulu fragmentu oksidēšanos līdz CO un CO<sub>2</sub>.

Mūsu domas par ketonizācijas reakcijas mehānismu labi saskan arī ar Eišensa [17] iepriekš izteiktajiem uzskatiem par karboksilātu veidošanos, adsorbējoties skābēm uz oksīdu katalizatora virsmas, un to destrukciju, kontaktējoties ar ūdens tvaikiem, kas liecina par to, ka karboksilāti ir ketonizācijas starpprodukti, un Andrejeva [18, 72. lpp] uzskatiem, ka oksīdu, pie kuriem pieder arī hromīti, brīvās valences un ierosinātie atomi vai joni var saraut adsorbēto daļiņu valentās saites. Valences var izzust, rasties no jauna un pārvietoties uz katalizatora virsmas vai tilpumā. Mūsu domas par ketonizācijas mehānismu apstiprina arī kvantu ķīmiskie aprēķini [19].

3. TABULA

PROPIONSKĀBES ALDEHĪDA, PROPANOLA, PROPIONSKĀBES, ETILACETĀTA UN PROPILPROPIONĀTA KETONIZĀCIJAS SALĪDZINĀJUMS

Izejviela	Reakcijas temperatūra, °C	Izejvielas konversija, %	Simetriskā ketona veidošanās selektivitāte, mol%
propionskābes aldehīds	325	59,0	76,0
	350	87,3	83,2
	375	99,6	70,3
propanols	325	64,2	65,8
	350	95,0	78,0
	375	100,0	78,3
propionskābe	325	90,2	95,0
	350	99,8	93,1
	375	100,0	84,9
propilpropionāts	325	89,4	70,7
	350	97,7	89,7
	375	99,8	77,0
etilacetāts	325	99,4	88,8
	350	100,0	91,9
	375	100,0	82,5

LITERĀTŪRA

- Химическая энциклопедия, т. 2, стр. 376-378, М., Советская энциклопедия, 1990.
- Общая органическая химия, под общ. ред. Д.Бартона, У.Д.Оллиса, т. 2, ислордсодержащие соединения, стр. 570-692, М., Химия, 1982.
- Klimkiewicz R., Tetrycz H., Grabowska H., Morawski I., Syper L., Licznernski B.W. Ketonization of fatty methyl esters over Sn-Ce-Rh-O catalyst. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2001**, 78, 533-535.
- Klimkiewicz R., Grabowska H., Syper L. Metameric esters ketonization in the vapor phase over solid catalyst. *Research on Chem. Intermediates*, **2003**, 29 (1), 83-90.
- Gliński M., Szudybill J. Catalytic ketonization over oxide catalysts. Part VI. Cross-ketonization of aliphatic and aromatic esters. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2002**, 77 (2), 335-340.
- Gliński M., Szymański W., Łomot D. Catalytic Ketonisation over Oxide Catalysts. VII. Ketonisation and Cross-Ketonisation of Aliphatic Esters over CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Supported on Alumina. *Polish J. Chem.*, **2003**, 77, 1033-1038. Gliński M., Szymański W., Łomot D. Catalytic ketonization over oxide catalysts. X. Transformations of various alkyl heptanoates. *Appl. Catal. A: General*, **2005**, 28 (1-2), 107-113.
- Stonkus V., Leite L., Edolfa K., Fleišers M., Liepiņa I., Dālberga I., Krūmiņa A., Rašmane Dz., Ilieva L. Etilacetāta ketonizācija Zn-Cr oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Materialzinātne un lietišķā ķīmija*, **2008**, 18, 64-68.
- Gliński M., Kościak A., Jerzak A., Synoradzki L. Catalytic Ketonisation over Oxide Catalysts. XI. Cross-Ketonisation of Esters of Aliphatic and Aromatic Acids. *Polish J. Chem.*, **2005**, 79, 995-1001. Gaertner C.A., Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., Dumesic J.A. Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion. *J. Catal.*, **2009**, 266 (1), 71-78.
- Stonkus V.B., Юсковец Ж.Г., Шиманская М.В. Кетонизация алифатических альдегидов на хромитном катализаторе. *Журнал общей химии*, **1994**, 64 (2), 295-299.
- Stonkus V.B., Юсковец Ж.Г., Шиманская М.В. Кетонизация алифатических спиртов на хромитном катализаторе. *Latv. ķīm. žurn.*, **1993**, 460-469.
- Stonkus V., Edolfa K., Leite L., Fleisher M., Liepina I., Yuskovets Zh., Shmidlers A., Dalberga I., Krumina A., Ilieva L. Ketonization of aliphatic acids over Zn-Cr oxide catalysts. In *Abstracts*, 15th European Symposium on Organic Chemistry, 8-13 July, 2007: University College Dublin, Ireland, **2007**, 145.
- Stonkus V., Leite L., Jansone D., Fleišers M., Edolfa K., Juskoveca Ž., Liepiņa I., Krūmiņa A., Rašmane Dz. Etilskābes pārvērtība tvaika fāzē hromu, cinku un mangānu saturoša oksīdu katalizatora klātbūtnē. *Latv. ķīm. žurn.* **2006**, 338-344.
- Каталитическое декарбонилирование фурановых альдегидов. Под ред. Шиманской М.В. Контактные реакции фурановых соединений, Рига: Зинатне, **1985**, 32-75.
- Кармилыч А.Я., Стонкус В.В., Корчагова Э.Х. Хроматографический анализ газовых смесей контактного декарбонилирования карбонилсодержащих органических соединений. *Изв. АН Латв. ССР, сер. хим.*, **1973**, 307-309.
- Eischens R.P. Infrared spectra of adsorbed molecules provide important information in the study of catalysis. *Science*, **1964**, 146, 486-501.
- Андреев А., Шопов Д. Химическая связь при адсорбции и катализе. II. Окислы, София, **1979**, 72.
- Fleisher M., Stonkus V., Liepiņa I., Edolfa K., Jansone D., Leite L., Lukevics E. Theoretical study of the mechanism of acetic acid ketonization on SiO<sub>2</sub>. *Latvian J. Chem.* **2009** 61-67.

**Vladislavs Stonkus**, leading researcher, Dr. chem.

Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Synthesis of O-containing heterocyclic compounds in liquid and vapour phase, generation of new catalysts for these reactions and reaction mechanism studies. Ketonization of aliphatic, aromatic and heterocyclic alcohols, aldehydes, acids and esters.

Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia

Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: stonkus@osi.lv

**Ludmila Leite**, leading researcher, Dr. habil. chem.

Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Synthesis of O-containing heterocyclic compounds in liquid and vapour phase, generation of new catalysts for these reactions and reaction mechanism studies. Ketonization of aliphatic, aromatic and heterocyclic alcohols, aldehydes, acids and esters.

Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia

Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: leite@osi.lv

**Kristine Edolfa**, researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Synthesis of O-containing heterocyclic compounds in liquid and vapour phase, generation of new catalysts for these reactions and reaction mechanism studies. Ketonization of aliphatic, aromatic and heterocyclic alcohols, aldehydes, acids and esters.  
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia  
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: edolfa@osi.lv

**Mendel Fleisher**, leading researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Group of Catalytic Synthesis. Molecular modeling, applied quantum chemistry, investigation of mechanisms of chemical reactions, phase transfer and heterogeneous catalysis, photochemistry.  
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia  
Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: misha@osi.lv

**Inta Liepina**, leading researcher, Dr. chem. Latvian Institute of Organic synthesis, Laboratory of Membrane-Active Compounds and  $\beta$ -Diketones. Molecular modeling, applied quantum chemistry, investigation of mechanisms of chemical reactions. Studies on structure-function relationships and determination of biologically active conformations of peptides, design of peptidomimetics.  
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: inta@osi.lv

**Andulis Shmidlers**, research assistant, Latvian Institute of Organic synthesis, Laboratory of Membrane-Active Compounds and  $\beta$ -Diketones. Synthesis of

1,4-dihydropyridine derivatives and related fused heterocycles, research of their chemical properties.  
Address: Aizkraukles 21, LV 1006, Riga, Latvia Phone: (371)67551822; Fax: (371)67550338; E-mail: smidlers@osi.lv

**Aija Krumina**, research assistant, Institute of Inorganic Chemistry, Laboratory of Plasma Processes, Plasma chemistry and technology. Chemical methods for manufacturing of ultrafine powders of oxides, Characterisation of nanosized particles, Application of nanosized powders (together with co-operation partners).  
Address: Miera 34, LV-2169, Salaspils, Latvia  
Phone: (371)67944711; Fax: (371)67091257

**Dzintra Rashmane**, research assistant, Institute of Inorganic Chemistry, Laboratory of Plasma Processes, Plasma chemistry and technology. Chemical methods for manufacturing of ultrafine powders of oxides, Characterisation of nanosized particles, Application of nanosized powders (together with co-operation partners).  
Address: Miera 34, LV-2169, Salaspils, Latvia  
Phone: (371)67944711; Fax: (371)67091257

**Luba Ilieva**, Associate Professor, Ph.D., Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Scientific Bases for Synthesis and Selection of Heterogeneous Catalysts. Catalyst in the development and studies of catalytic processes.  
Phone: (359 2) 9792572; Fax: (359 2)9712967;  
E-mail: luilieva@ic.bas.bg

**Vladislavs Stonkus, Ludmila Leite, Kristine Edolfa, Mendel Fleisher, Inta Liepina, Andulis Shmidlers, Aija Krumina, Dzintra Rashmane, Luba Ilieva. Ketonization of propyl propionate over zinc chromite catalyst.**

The ketonization of propyl propionate over a catalyst of zinc chromite type at 300-400°C in the presence of water vapour has been investigated. It was found that the maximum degree of ketonization (89.7 mol%) was achieved at 350°C temperature while the propyl propionate conversion was 99.7%. As by-products of the reaction, methyl ethyl ketone, propanol, propanal and propionic acid were detected. The composition of gaseous reaction products was also studied; hydrogen and carbon dioxide were found to be the main components. The content of CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> significantly rises at 375-400°C, when the importance of molecule destruction increases. Degrees of ketonization of the corresponding ester, carboxylic acid, aldehyde, alcohol and ethyl acetate are compared. It is found that the ketonization of propyl propionate proceeds more selectively than in the cases of corresponding alcohol and aldehyde and, in this respect, only slightly falls behind ketonization of acid. It is concluded that ketonization of esters over chromite type catalysts is a perspective method for producing ketones. Selectivity of propyl propionate ketonization is about 2% lower than the selectivity of ethyl acetate, and the optimum is reached within narrower temperature range.

**Владислав Стонкус, Лудмила Лейте, Кристине Эдолфа, Мендел Флейшер, Инта Лиепиня, Андудлис Шмидлерс, Айя Круминя, Дзинтра Рашмане, Люба Илиева. Кетонизация пропилпропионата в присутствии цинк-хромитного катализатора.**

Изучена кетонизация пропилпропионата при 300-400°C на катализаторе хромитного типа в присутствии паров воды. Установлено, что оптимальная степень кетонизации (89,7 мол%) при 99,7% конверсии пропилпропионата достигается при 350°C. В качестве побочных продуктов реакции обнаружены метилэтилкетон, пропанол, пропаналь и пропионовая кислота. Изучен состав газообразных продуктов реакции и установлено, что при оптимальных температурах в основном это водород и двуокись углерода. Содержание CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> значительно возрастает при 375-400°C, когда повышается удельный вес деструкции молекул. Сравняется степень кетонизации соответствующего сложного эфира, кислоты, альдегида, спирта и этилацетата. Установлено, что кетонизация пропилпропионата протекает с более высокой селективностью, чем соответствующего спирта или альдегида, и лишь немного уступает степени кетонизации кислоты. Делается вывод о том, что кетонизация сложных эфиров на катализаторе хромитного типа является перспективным методом получения кетонов. Селективность кетонизации пропилпропионата на ~2% ниже, чем у этилацетата, и оптимум селективности проявляется в более узком диапазоне температур.