



### Аннотация

Фрисовская перегруппировка ароматических эфиров была исследована в реакторе периодического действия. Быстрая деактивация, очевидно, обусловлена затрудненной десорбцией реакционных продуктов. Комбинированием реакции с непрерывной экстракцией в реакторе нового дизайна, было достигнуто значительное повышение активности. Добавление полярного растворителя (сульфолан) привело к дальнейшему повышению активности.

## ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО ТИПА РЕАКТОРА-ЭКСТРАКТОРА ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ ГЕТЕРОГЕННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Elke Heitling and Frank Roessner<sup>1</sup>

### 1. Введение

Фрисовская перегруппировка фениловых эфиров представляет собой возможность для синтеза ароматических кетонов, которые в свою очередь являются важными промежуточными соединениями в химической и фармацевтической промышленности. Полученные гидроксикарилкетоны используются между прочим для производства лекарств, например парацетамола, парфюмов и смол на основе ацетофенонов.

В техническом масштабе проводят фрисовскую перегруппировку в гомогенной фазе. На одной стороне применяются сверхстехиометрические количества Льюисовских кислот (например,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ), на другой стороне реакция катализируется сильными минеральными кислотами, как HF. Применение этих катализаторов приводит к коррозии и в случае использования галогенидов металлов к полной потере катализатора, т.к. необходимо гидролитическое разложение комплекс катализатор-продукт. При этом образуются большие количества отходов. Кислотные гетерогенные катализаторы как цеолиты могут представлять альтернативу обычным системам. Преимущества цеолитов состоит в том, что их легко отделяют от реакционной смеси, в возможности регенерации и модифицировании.

Chiche с соавторами [1] впервые показали в 1986 году, что цеолиты являются подходящими катализаторами для реакции ацилирования. Высокой активностью в реакциях ацилирования обладает цеолит H-Beta [2, 3]. Фрисовская перегруппировка, катализируемая гетерогенным катализатором в жидкой фазе, была интенсивно исследована на примере фенилацетата [4, 5],

<sup>1</sup> Technische Chemie 2, Institut für Reine und Angewandte Chemie. Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften. Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg. D-26111 Oldenburg, Germany. Контакт: frank.roessner@uni-oldenburg.de



Главная цель нашего концепта на основе экстрактора по Сокслету состоит в пространственном разделении катализатора и раствора. При этом катализатор находится в непосредственном контакте с конденсатом, чтобы экстрагировать отложения. Мы применяли две различные системы. В системе 1 катализатор находится во вставке внутри реакционной колбы непосредственно над уровнем жидкости (см. рис. 2, система 1). Таким образом, реализуется простой режим контроля температуры. Температура в слое катализатора определяется температурой поднимающего пара. Источником нагревания является сосуд в виде полусферы футурованный стеклянной тканью. Максимальная мощность составляла 130 Ватт.

Чтобы изучать влияние температуры катализатора на реакцию был подключен дополнительный нагреватель (см. рис. 2, система 2), который позволял варьировать температуру катализатора.

### 3. Проведение опытов

Используемы цеолиты (H-Beta Si/Al=12.5; H-Y, Si/Al=2.75; H-ZSM-5, Si/Al=45) были предоставлены компанией Süd-Chemie AG, Германия.

Перед каждой реакцией цеолиты были активированы в течении 2 часов в потоке азота при 623 К. Затем они были перемещены в реакционную установку ( $V=250$  мл), которая содержала 0,35 моль фенилацетата (99%, Aldrich) либо 0,35 моль фенилпропиата. При некоторых опытах было добавлено 40 мл растворителя. Все реакции проводили в атмосфере азота при нормальном давлении. Время реакции составляла 6 часов.

Продукты были проанализированы на газовом хроматографе Perkin Elmer, снабженным пламенно-ионизационным детектором (Perkin Elmer AutoSystem; капилляр HP-5 MS, длина 30 м, диаметр 250  $\mu\text{m}$ , толщина слоя 0,25  $\mu\text{m}$ ).

Результаты были сравнены с полученными в реакторе периодического действия. Реакционный сосуд состоял из колбы и термостатируемой рубашки с кипящим 1,2 дихлорбензолом. ( $T_{\text{кип}} = 453$  К). Таким образом, реакция была проведена при постоянной температуре.

### 4. Результаты и обсуждение.

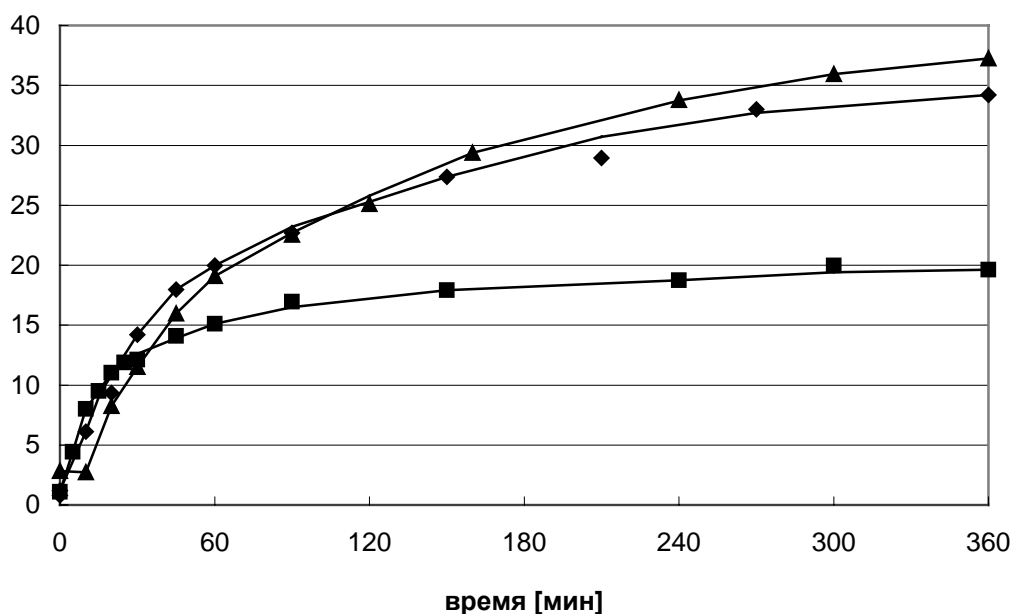
Самой важной проблемой фрисовской перегруппировки, проведенной в жидкой фазе, является деактивация катализатора. На рис. 3 представлен сравнение зависимости активности от времени в реакторе периодического действия с развитой нами системой. При этом мощность нагревания составляла 130 Ватт.

В реакторе периодического действия высокая начальная активность катализатора резко падала. Применяя нашу модифицированную реакторную систему было достигнуто явное улучшение активности катализатора во времени. Уменьшение деактивации катализатора выражается в ярком увеличении относительного выхода на 97 % (см. рис. 3).

Чтобы избежать искажения результатов применения новой системы реакторов, в которых температура реакции была выше ( $T > 453$  К) проведен эксперимент для сравнения. При этом фенилацетат находился в трехгорлой колбе, которая была нагрета установкой для нагревания в виде полусферы футурованный стеклянной тканью. В соответствии с опытом в реакторе периодического действия активированный катализатор был добавлен непосредственно к реакционной смеси.

Результат этого опыта сравнения (как выход, так и селективность) соответствовал тому, который был получен в реакторе периодического действия. И здесь наблюдалось уменьшение активности после 60 мин.

На основе этих опытов сравнение результатов, полученных в новой системе с теми, которые были получены в реакторе периодического действия допустимо.



**Рис. 3.** Сравнение конверсии фрисовской перегруппировки фенилацетата на цеолите H-Beta ( $Si/Al = 12,5$ ) в различных реакторах:  $\blacklozenge$  реактор по схеме 1;  $\blacktriangle$  реактор по схеме 2;  $\blacksquare$  реактор периодического действия

#### 4.1. Влияние интенсивности нагрева

Увеличение основывается на том, что катализатор постоянно находится в контакте с конденсатом, при этом конденсат применяется как средство экстракции для отложения на поверхности катализатора. Поскольку точки кипения различных компонентов реакции сильно различаются, можно ожидать, что конденсат преимущественно состоит из фенола фенилацетата и *o*-НАР (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Свойства веществ [8]

Соединение	Температура плавления [K]	Температура кипения [K]
фенилацетат	267	469
фенол	316	454
<i>o</i> -гидроксиацетофенон	301	491
<i>p</i> -гидроксиацетофенон	383	448 [4 торр]
<i>p</i> -ацетоксиацетофенон	327	433 [22 торр]
фенилпропионат	292-294	484
<i>o</i> -гидроксипропиофенон	285-286 293-294	345-347 [1 торр]
<i>p</i> -гидроксипропиофенон	420-423	413-418 [0,5 торр]
<i>p</i> -пропиоксипропиофенон	341	нет данных
пропионовая кислота	250	412

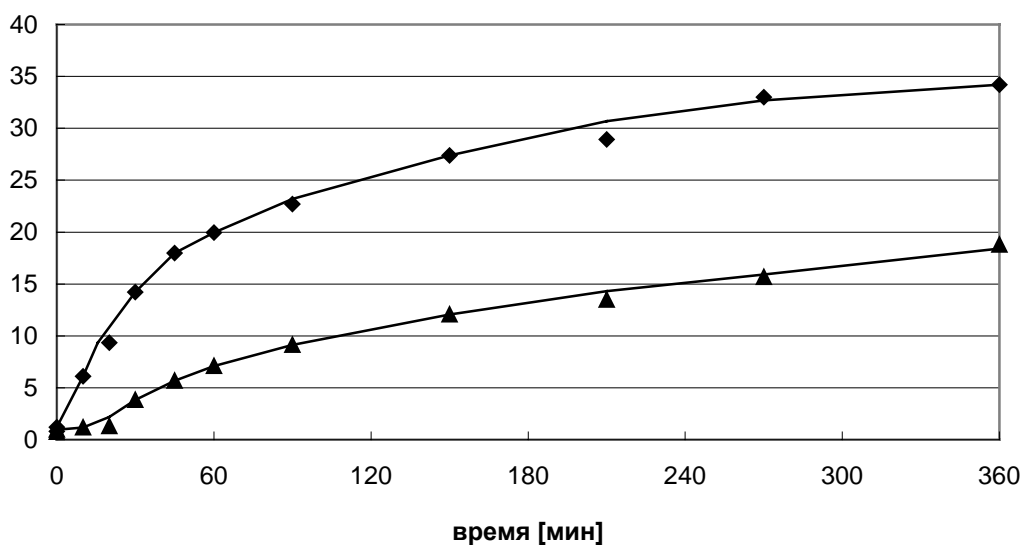


Рис. 4. Влияние интенсивности нагрева: ▲ 80 ватт; ◆ 130 ватт

Чтобы осуществлялся достаточно интенсивный контакт катализатора с конденсатом необходимо обеспечивать интенсивный поток конденсата. Это влияние было изучено применяя реактор 1 путем вариации интенсивности нагрева с использованием полусферы футурованной стеклянной тканью (рис. 4).

Результаты показывают, что ввод теплоты в систему является ограничивающим фактором предложенного реактора. В данном случае мощность нагрева (80 Ватт) не достаточно чтобы осуществлять интенсивный поток конденсата через катализатор. Таким образом преимущество модифицированного реактора при малой мощности нагрева реализуется не достаточно. Поэтому для следующих измерений использовали установленную мощность 130 Ватт.

Дальнейшее увеличение мощности нагрева обуславливало бы повышенный поток конденсата и следовало бы ожидать дальнейшее повышение конверсии.

#### 4.2. Фрисовская перегруппировка катализируемая различными цеолитами

Фрисовская перегруппировка фенилацетата была исследована в реакторе периодического действия в жидкой фазе, применяя различные типы цеолитов. При этом оказалось, что цеолит типа H-Beta наиболее активен. Влияние различных реакторных систем на активность цеолитов типа H-Beta, H-Y и H-ZSM-5 было исследовано. В таблице 2 приведены результаты фрисовской перегруппировки, применяя реакторы типа 2.

Конверсия, как и соотношение селективности *p*-/*o*-НАР сильно увеличивалась при применении нового реактора в случаях цеолитов H-Beta и H-ZSM-5. Применяя цеолит H-Y (Si/Al=2,75) повышение конверсии не наблюдалось. Это можно объяснить меньшей кислотностью этого цеолита.

Таблица 2. Фрисовская перегруппировка фенолацетата на различных цеолитах

Цеолит (Si/Al)	Реактор периодического действия			Реактор - схема 2		
	конверсия [моль-%]	Селективности [моль-%]		конверсия [моль-%]	Селективности [моль-%]	
		<i>o</i> -НАР	<i>p</i> -НАР		<i>o</i> -НАР	<i>p</i> -НАР
H-Beta (12,5)	19,6	14,7	9,3	37,1	14,7	21,1
H-ZSM-5 (45)	5,1	12,3	3,7	11,4	16,6	7,5
H-Y (2,75)	5,3	14,7	3,3	5,8	12,6	6,2

### 4.3. Влияние структуры сложного эфира

Чтобы обобщать выше описанные феномены фрисовская перегруппировка фенолпропиата (PP) тоже была исследована (см. рис. 5). Аналогично превращению С<sub>2</sub>-эфира были идентифицированы пропионовая кислота, соответствующие гидроксипропиофеноны (НРР) как и *p*-пропиоксипропиофенон (*p*-PPP) как продукт реакции. Поскольку точка кипения фенолпропиата выше, чем у фенолацетата, получена повышенная конверсия (см. табл.3). При применении модифицированного реактора (схема 2) наблюдалось дальнейшее повышение конверсии. Дополнительно повысилась селективность пара-продуктов. Понижение селективности фенола может указывать на то, что реакция находящегося на поверхности иона пропилля с фенолом происходит с более высокой энергией активации, т.е. ускоряется при более высоких температурах.

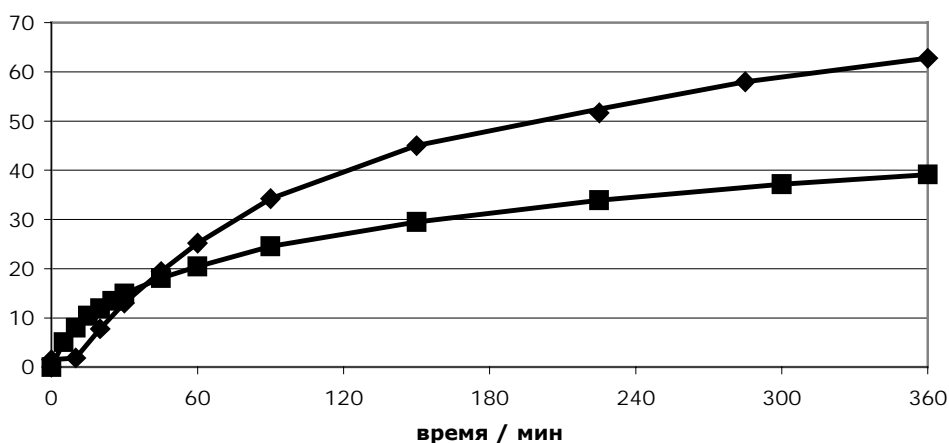


Рис. 5. Фрисовская перегруппировка фенолпропиата на цеолите H-Beta, в различных реакторах: ◆ реактор по схеме 1; ■ реактор периодического действия

**Таблица 3.** Фрисовская перегруппировка фенолпропиата в различных реакторах, данные в [моль-%]

	Реактор периодического действия	Реактор – схема 2
конверсия РР	39,2%	62,8%
селективность <i>o</i> -НРР	23,3%	28,0%
селективность <i>p</i> -НРР	20,3%	42,6%
селективность <i>p</i> -РРР	27,2%	20,1%
селективность фенола	26,6%	9,3%

**Таблица 4.** Влияние растворителя на фрисовскую перегруппировку фенилацетата на цеолите H-Beta (Si/Al = 12,5).

Растворитель	Реактор периодического действия			реактор-схема 2		
	конверсия [моль-%]	Селективности [моль-%]		конверсия [моль-%]	Селективности [моль-%]	
		<i>o</i> -НАР	<i>p</i> -НАР		<i>o</i> -НАР	<i>p</i> -НАР
додекан	18,2	22,4	8,3	28,6	26,4	12,6
без растворителя	19,6	14,7	9,3	34,2	17,8	17,8
сульфолан	29,0	4,1	17,4	46,6	7,6	27,1

#### 4.4. Влияние растворителя

В дальнейшем следовало выяснить вопрос можно ли дальше улучшить экстракционный эффект добавлением соответствующего растворителя. Для этого были проведены опыты с додеканом и сульфоланом в реакторе типа 1 (см. табл. 4). Наблюдалось сильное влияние полярности растворителя как на конверсию, так и на селективность реакции. С учетом зависимости селективности от конверсии Freese с соавторами [7] предложили следующий реакционный путь для образования гидроацетофенонов. При этом фенилацетат либо превращается в *o*-НАР *интрамолекулярной* реакцией, либо *интрамолекулярной* реакцией в *p*-НАР. Последняя реакция происходит через отщепление ацилиевого иона и его дальнейшего присоединения в пара-положение фенола. Полярные растворители стабилизируют ацилиевый ион, при этом предпочтительной реакцией является образование пара-изомера. Присутствие неполярного растворителя направляет путь реакции к образованию *o*-НАР через *интрамолекулярную* перегруппировку [4]. Полярность растворителя оказывает также влияние и на селективность, когда применяются модифицированные реакторы (см. табл. 4).

Если применяется додекан как неполярный растворитель, то в реакторе периодического действия уменьшается конверсия по сравнению с реакцией без растворителя. С другой стороны полярный растворитель сульфолан увеличивает конверсию. Эти тенденции тоже наблюдаются при применении модифицированного реактора. Дополнительное увеличение конверсии, которое можно было бы объяснить экстракционным действием растворителя, не наблюдалось. Таким образом, повышенная активность катализатора при применении сульфолана следует объяснить меньшим коксообразованием на поверхности катализатора.

## 5. Заключение

Развитие нового дизайна реактора, который основывается на экстракторе Сокслета привело к резкому увеличению активности применяемых цеолитовых катализаторов. Быстрая деактивация катализаторов, которая является наиважным препятствием применения цеолитов, как альтернатива к подходящим гомогенным катализаторам, значительно уменьшилась.

Можно полагать, что данный концепт нового типа реактора, возможно применять для других жидкофазных реакций с гетерогенными катализаторами. При этом точки кипения реактантов незначительно должны отличаться чтобы обеспечить подобный состав паровой и жидкой фазы.

Следует ожидать, что дальнейшее повышение конверсии фрисовской перегруппировки возможно путем дальнейшего повышения температуры. Для сохранения фазового состава необходимо применение повышенного давления, что приводит к необходимости дальнейшего усовершенствования реакторов.

## Благодарности

*Авторы благодарят Max-Buchner-Forschungsstiftung за финансовую поддержку проекта 2247, Süd-Chemie AG за предоставление цеолитов и Карпова С. И. (ВГУ) за помощь в техническом оформлении текста.*

## Список литературы

1. B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, Friedel-Crafts acylation of toluene and p-xylene with carboxylic acids catalyzed by zeolites.// J. Org. Chem., 1986, 51, 2128.
2. J. M. Escola, M. E. Davis, Acylation of biphenyl with acetic anhydride and carboxylic acids over zeolite catalysts.// Appl. Catal. A, 2001, 214, 111.
3. P. Moreau, A. Finiels, P. Meric, Acetylation of dimethoxybenzenes with acetic anhydride in the presence of acidic zeolites.// J. Mol. Catal. A, 2000, 154, 185.
4. H. van Bekkum, A. J. Hoefnagel, M. A. van Koten, E. A. Gunnewegh, A. H. G. Vogt, H. W. Kouwenhoven, Zeolite catalysed aromatic acylation and related reactions.// Stud. Surf. Sci. Catal. 1994, 83, 379.
5. A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, Fries rearrangement over zeolitic catalysts.// Appl. Catal. A, 1995, 123, 37.
6. A. Heidekum, M. A. Harmer, W. Hoelderich, Highly selective Fries rearrangement over zeolites and nafion in silica composite catalysts: a comparison.// J. Catal., 1998, 176, 260.
7. U. Freese, F. Heinrich, F. Roessner, Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites.// Catal. Today, 1999, 49, 237.
8. Beilstein CrossFire 2000, Version 5.0