

Бензолирование анизол и толуола на суперкислотном катализаторе WO_3/ZrO_2 в проточном режиме

В.В. Брей, Д.В. Шистка, С.В. Прудюс

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13

Показано, что катализатор WO_3/ZrO_2 проявляет высокую активность в бензолировании анизол бензойным ангидридом при 140 °С. Представлены результаты по бензолированию толуола при различных объемных скоростях подачи бензангидрида при 100 °С.

Традиционно ароматические кетоны как интермедиаты для производства продуктов тонкого органического синтеза получают жидкофазным ацилированием по Фриделло–Крафтсу с использованием стехиометрических количеств хлористого алюминия или серной кислоты. Замена этих агрессивных соединений на твердые кислотные катализаторы весьма актуальна, в частности в экологическом аспекте. В последние годы в реакциях ацилирования протестированы многие твердые кислоты [1–9]. Наибольшую активность проявляют суперкислоты на основе диоксида циркония. Сульфатированный ZrO_2 катализирует бензолирование толуола бензойным ангидридом (БА) с выходом *n*-метилбензофенона (*n*-МБФ) 60 % при 180 °С (3 ч) [1]. Значительно легче бензолируется анизол – выход до 77 % при 40 °С (3 ч) [8] и 91 % при 100 °С (1,5 ч) [5]. Вольфраматсодержащий ZrO_2 не уступает в активности SO_4^{2-}/ZrO_2 в ацилировании этих соединений [5–6] и рассматривается как перспективный катализатор получения метоксиацетофенона из анизол и уксусного ангидрида [6].

Реакции ацилирования протекают довольно медленно, поэтому их изучают в стационарных условиях [1–9], например перемешивают раствор ацилирующего агента в толуоле над твердом катализатором [3]. В данной работе представлены результаты по бензолированию анизол и толуола в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов были использованы суперкислотный WO_3/ZrO_2 , синтез которого подробно описан ранее [10], а также НУ-фожазит, полученный по методике [11] с последующим ионным обменом с NH_4Cl . Анизол (х.ч.) и толуол (х.ч.) были осушены над металлическим натрием и перегнаны, БА (х.ч.) использован без дополнительной очистки. В эксперименте применяли расположенный вертикально стеклянный реактор ($d = 8$ мм). Раствор БА в толуоле (0,125 г БА/мл, мольное отношение толуол : БА = 17:1) подавали через капилляр на слой катализатора (0,5 г) с помощью шприцевого дозатора Orion M 361 (0,4–4,2 мл/ч). Продукты реакции стекали из обогреваемой части реактора через капилляр ($d = 1,5$ мм) в приемник.

Катализатор предварительно активировался в среде аргона при 250 °С. Продукты анализировали с помощью газового хроматографа Chrom-5 с капиллярной колонкой (50 м) и пламенно-ионизационным детектором. Калибровочная кривая для определения содержания метилбензофенонов (МБФ) была построена с использованием *n*-МБФ (Aldrich).

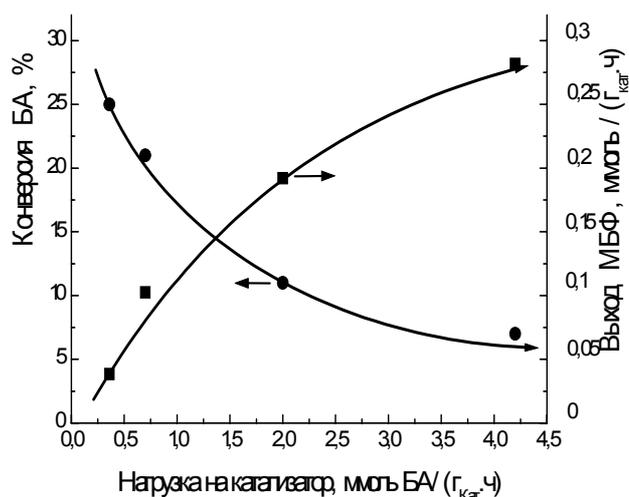
Результаты исследований и их обсуждение

Как показали эксперименты, анизол гладко бензолируется на WO_3/ZrO_2 с образованием преимущественно *n*-метоксибензофенона (до 70 %) при 140 °С. Конверсия БА достигает 100 % при нагрузке на катализатор 2 ммоль БА/(г_{кат}·ч) и снижается до 80–70 % при 4,2 ммоль БА/(г_{кат}·ч). Это позволяет говорить о перспективности использования WO_3/ZrO_2 как потенциального катализатора не только в реакции ацилирования [6], но и бензолирования анизол.

Толуол бензолируется значительно труднее. Конверсия БА составляет 25 % при 100 °С (0,4 ммоль БА/(г_{кат}·ч), таблица). Смесь изомеров МБФ содержит *n*-МБФ (60–70 %), *o*-МБФ (30–40 %) и *m*-МБФ до 5 %. Других продуктов реакции кроме бензойной кислоты не обнаружено. Температура реакции в опытах была лимитирована точкой кипения толуола (110,6 °С). Снижение температуры со 110 до 90 °С приводит к уменьшению конверсии БА при его одинаковой объемной скорости подачи от 14 до 9 % (таблица). Зависимости выхода МБФ и конверсии БА от нагрузки на катализатор представлены на рисунке. Для достижения приемлемых значений этих показателей за один проход объемную скорость подачи БА целесообразно устанавливать на уровне 1–2 ммоль БА/(г_{кат}·ч).

Выход изомеров метилбензофенона в реакции бензолирования толуола бензангидридом на WO_3/ZrO_2

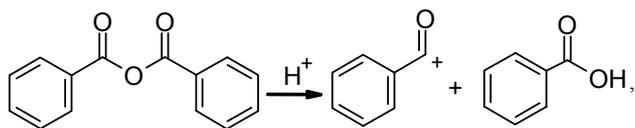
Температура реакции, °С	Нагрузка на катализатор, ммоль БА/(г _{кат} ·ч)	Конверсия БА, %	Выход МБФ, ммоль/(г _{кат} ·ч)
110	2,0	14	0,28
100	2,0	11	0,22
90	2,0	9	0,18
100	0,4	25	0,10
100	0,7	21	0,15
100	4,2	7	0,29



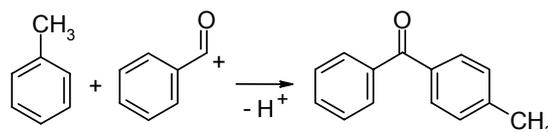
Зависимости конверсии бензангидрида и выхода изомеров метилбензофенона от нагрузки на катализатор в реакции бензолирования толуола при 100 °С

В течение опыта (4–5 ч) катализатор WO_3/ZrO_2 изменял свой цвет от желтого до синего. После отжига при 600 °С (1 ч) катализатор восстанавливал цвет и активность, что позволяет использовать его многократно. Это является главным преимуществом WO_3/ZrO_2 по сравнению с более активным сульфатированным ZrO_2 , который, однако, необратимо теряет серу.

НУ-фоказит практически неактивен в реакции бензолирования толуола (конверсия БА < 0,5 % при скорости подачи 2 ммоль БА/(г_{кат}·ч)), что согласуется с данными работы [3]. Это связано с его относительно низкой кислотностью – основная часть В-центров характеризуется значениями функции Гаммета $H_0 \geq -5,6$ [12]. Для образования ионов ацилия из карбоновых кислот или их ангидридов нужны сильные кислотные центры [1]. На поверхности WO_3/ZrO_2 находятся суперкислотные центры ($H_0 \geq -14,5$ [13]), способные эффективно генерировать ионы бензилия из БА:



которые и атакуют бензольное кольцо



1. Hino M., Arata K., *J.Chem.Soc., Chem. Commun.*, 1985, 112–113.
2. Heidecum A., Harmer M.A., Hoelderich W.F., *J. Catal.*, 1999, **188**, 230–232.
3. Arata K., Nakamura H., Shouji M., *Appl.Catal. A.*, 2000, **197**, 213–219.
4. Каур Дж., Кожевникова Е.Ф., Гриффин Л., Харрисон Б., Кожевников И.В., *Кинетика и катализ*, 2003, **44**, № 2, 190–197.
5. Deutsch J., Trunschke A., Muller D., Quaschnig V., Kemnitz E., Lieske H., *J. Molec. Catal. A.*, 2004, **207**, 51–57.
6. Sakhivel R., Prescott H., Kemnitz E., *J. Molec. Catal. A.*, 2004, **223**, 137–142.
7. Derouane E.G., Schmidt I., Lachas H., Christensen J.H., *Catal. Lett.*, 2004, **95**, 13–17.
8. Jana S.K., *Catalysis Surveys from Asia*, 2005, **9**, 25–34.
9. Berrichi Z., Cherif L., Orsen O., Fraissard J., Tessonnier J.-P., Vanhaenke E., Louis B., Ledoux M.-J., Pham-Huu C., *Applid. Catal. A.*, 2006, **298**, 194–202.
10. Брей В.В., Левчук Н.Н., Мележик А.В., Патриляк К.И., *Катализ и нефтехимия*, 2000, № 5–6, 59–65.
11. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. Москва, Мир, 1976.
12. Benesi H.A., Winquist B.H.C., *Adv. Catal.*, 1978, **27**, 98.
13. Hino M., Arata K., *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 1988, N 18, 1259–1260.

Поступила в редакцию 02.04.2007 г.

Бензолування анізолу та толуолу на суперкислотному каталізаторі WO_3/ZrO_2 у проточному режимі

В.В. Брей, Д.В. Шистка, С.В. Прудіус

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13*

Показано, що каталізатор WO_3/ZrO_2 виявляє високу ефективність у бензолуванні анізолу бензойним ангідридом при 140 °С. Надано результати з бензолування толуолу за різних об'ємних швидкостей подачі бензангїдриду при 100 °С.

Benzylation of anisole and toluene on superacid catalyst WO_3/ZrO_2 in flowing regime

V.V. Brei, D.V. Shistka, S.V. Prudius

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., 03164 Kyiv, Ukraine*

Catalyst WO_3/ZrO_2 has been proved to have a high efficiency in the benzylation of anisole by benzoic anhydride at 140 °C. The results on benzylation of toluene at 100 °C and at different values of BA volumetric feed rate have been presented.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ НАФТОПРОДУКТІВ

акредитована національним агентством з акредитації України
за технічною комплектацією та незалежністю

1. Сертифікація нафтопродуктів.
2. Випробування паливно-мастильних матеріалів:
 - автомобільних бензинів;
 - дизельних палив;
 - мазутів;
 - олив моторних (дизельних, універсальних, індустріальних та ін.);
 - мастильно-охолоджуючих технологічних рідинз видачею паспорту якості (термін виконання до 3-х діб).
3. Кваліфікований відбір проб нафтопродуктів.
4. Визначення кількості нафтопродуктів в залізних цистернах та резервуарах.

Наша адреса: 02660 м. Київ, Харківське шосе, 50
Тел./факс 559-71-30