

КАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ β -ПРОПІОЛАКТОНУ

© Почапська І.Я., Хлібишин Ю.Я., 2010

Досліджено технологічні аспекти процесу одержання β -пропіолактону у присутності каталізаторів типу Фріделя-Крафтса. Досліджено вплив співвідношення концентрації хлориду цинку та $\text{AlCl}_3:\text{ZnCl}_2$ на конверсію кетену і на вихід β -пропіолактону, визначено оптимальні умови здійснення реакції.

The technological aspects of the process of producing of β -propiolacton in the present catalyst by Fidel-Crafts have been thoroughly investigated. The influence correlation concentrations ZnCl_2 and $\text{AlCl}_3:\text{ZnCl}_2$ by conversion and yield β -propiolacton is studied. The optimal conditions of the process of synthesis β -propiolacton are determined.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Акрилову, метакрилову, а також кротонову кислоти порівняно легко одержати окисненням відповідних альдегідів, то β -алкілкротонові кислоти найпростіше одержувати з відповідних β -лактонів.

Крім того, β -лактони належать до сполук з потенційними бактерицидними властивостями. На особливу увагу заслуговує β -пропіолактон, який має стерилізуючі, дизенфікуючі та антисептичні властивості.

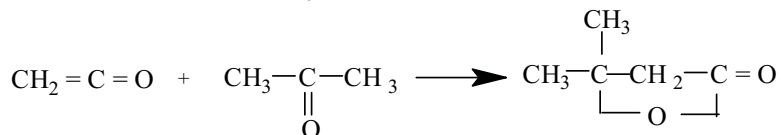
Для одержання β -лактонів найкраще застосувати каталізатори типу Фріделя-Крафтса. На основі літературних даних відомо, що реакцію конденсації кетену з альдегідами необхідно здійснювати в присутності м'якших каталізаторів, ніж для реакції кетену з кетонами. Так, що β -пропіолактон доцільно одержувати реакцією конденсації кетену з формальдегідом в ацетоновому розчині каталізатора (хлориду цинку, композиції хлорид алюмінію-хлорид цинку або композиції хлорид алюмінію-хлорид цинку-хлорид заліза). Перевагою зазначених каталізаторів є те, що вони не дефіцитні, добре розчинні в ацетоні.

Отже, для підвищення ефективності здійснення процесу одержання β -лактонів необхідно дослідити закономірності перебігу цієї реакції з метою встановлення оптимальних параметрів процесу та підвищення чистоти та виходу кінцевого продукту.

Аналіз досліджень і публікацій. β -Лактони одержують, як вже зазначалося, взаємодією кетену із сполуками, що мають групу $-\text{CO}$, такими як альдегіди, кетони, дикетони або кетоефіри в присутності каталізатора типу Фріделя-Крафтса. Дані, що зустрічаються в літературі стосовно синтезу і використання β -лактонів, дуже споріднені [1–5]. Фактично відмінність у методах синтезу полягає у використанні різноманітних каталізаторів, таких як: ефірат трифтористого бору [3], хлорид алюмінію [4], хлорид цинку [5], композиції хлорид цинку-хлорид алюмінію [6], перхлорат цинку [6], тіоціанат цинку [6] тощо, а також у використанні різних методів виділення готового продукту та нейтралізації каталізатора. Застосовуючи відповідний каталізатор, можна регулювати процес взаємодії кетенів з карбонільними сполуками і одержати β -лактони з високим виходом (конкретні цифри не вказуються).

Доволі високий вихід β -лактонів (70–90 % мас.) за конденсації кетену з карбонільними сполуками, а також доступність сировини дає змогу вважати цей метод синтезу β -лактонів найперспективнішим і найсприйнятливішим для реалізації.

Мета роботи – встановити оптимальний каталізатор та його концентрацію під час одержання β -пропіолактону реакцію конденсації кетену з альдегідами.



З літературних даних відомо, що значний вплив на швидкість перебігу процесу одержання β -лактонів має природа каталізатора [4–7], оскільки в результаті утворюються продукти високої якості.

Для реакції одержання β -пропіолактону застосовували кетен, одержаний піролізом ацетону, який змішували з мономерним газоподібним формальдегідом, одержаним термічною деструкцією параформальдегіду, і подавали в реактор конденсації, заповнений ацетоновим розчином каталізатора. Реакцію здійснювали під час перемішування за температури 273–293 К. Концентрація каталізатора підтримувалася постійною подачею свіжоприготовленого розчину каталізатора з ємкості [7].

Відомо, що β -пропіолактон зберігається без помітних змін протягом 3–4-х років за температури 278 К. Підвищення температури незначно впливає на якість β -пропіолактону, але вже за температури 363 К його вміст помітно зменшується. Ще більшою мірою погіршує якість β -пропіолактону каталізатор. Проведені експерименти показали, що за концентрації каталізатора 0,34 % мас. вміст β -пропіолактону зменшується незначно, проте підвищення концентрації значно знижує стійкість β -пропіолактону. Особливо це проявляється за високих температур. Так, за температури 313 К і концентрації каталізатора 1.65 % упродовж 8 годин вміст β -пропіолактону зменшився на 9.0 %, а за температури 363 К – на 85.8 %.

Реакцію синтезу β -пропіолактону здійснювали в ацетонових розчинах каталізаторів в інтервалі температур 290–298 К. Для запобігання полімеризації формальдегіду на стінках реакційної апаратури мольне співвідношення кетен:формальдегід підтримували в межах 1:(1.3–1.4) регулюванням подачі кетену. Мольна подача кетену – 2.2–2.5 моль/год; формальдегіду – 2.9–3.5 моль/год. Для того, щоб концентрація каталізатора була постійною, більшість дослідів проводили протягом 1 год, тому що із збільшенням тривалості синтезу каталізатор частково виноситься газами, що є небажаним, оскільки, як результат, відбувається зниження швидкості реакції.

Таблиця 1

Вплив концентрації хлориду цинку на конверсію кетену та селективність β -пропіолактону (Мольне співвідношення кетен:формальдегід = 1:(1.3–1.4)) об'єм ацетонового розчину каталізатора $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; вміст формальдегіду в параформальдегиді – 95 % мас.; тривалість реакції – 1 год, температура – 293 К)

Концентрація каталізатора $\cdot 10^3$, моль/дм ³	Конверсія кетену, %			Селективність β -ПЛ, %	Селективність β -ПЛ, після його виділення, %	Чистота β -ПЛ, %	Залишок після виділення β -ПЛ, %
	на реакцію з водою	на реакцію з формальдегідом	загальна				
3.70	15.51	48.60	64.17	72.40	59.00	90.1	46.00
7.34	16.30	73.30	89.50	84.30	70.70	93.1	29.30
11.0	14.40	81.50	95.90	89.40	80.50	93.9	22.00
14.70	15.40	81.10	96.50	90.70	75.50	94.3	29.70
18.35	14.30	82.90	97.20	85.80	72.30	94.2	33.30
27.50	17.30	79.70	97.00	82.50	69.10	94.8	35.30
36.50	14.90	81.90	96.00	77.70	60.90	94.0	44.90

Ми дослідили вплив концентрації та вплив мольного співвідношення компонентів катализатора хлориду цинку, композиції хлорид алюмінію-хлорид цинку та композиції хлорид алюмінію-хлорид цинку-хлорид заліза на конверсію кетену та селективність β -пропіолактону. Насамперед ми дослідили вплив концентрації хлориду цинку на конверсію кетену та селективність. Результати цих досліджень наведено в табл. 1.

Як бачимо з наведених в табл. 1 даних, збільшення концентрації хлориду цинку призводить до збільшення конверсії кетену і фактично викликає зменшення селективності β -пропіолактону. Особливо чітко цей вплив відслідковується під час порівняння селективності β -пропіолактону після його виділення. Це можна пояснити тим, що збільшення концентрації хлориду цинку, вище за $0,011 \text{ моль/дм}^3$, викликає утворення великої кількості висококиплячих побічних продуктів конденсації.

Значно краще застосовувати як катализатор композицію хлорид алюмінію-хлорид цинку або композицію хлорид алюмінію-хлорид цинку-хлорид заліза.

Попередньо був досліджений вплив [7] співвідношення $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2$ та їх концентрації на вихід β -пропіолактону під час його синтезу та виділення з реакційної маси. Для можливості порівняння цих результатів наведемо ці дані у табл. 2.

Таблиця 2

Вплив концентрації та мольного співвідношення $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2$ на конверсію кетену та селективність β -пропіолактону (Мольне співвідношення кетен:формальдегід = 1:(1.3–1.4)) об'єм ацетонового розчину катализатора $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; вміст формальдегіду в параформальдегиді – 95 % мас.; тривалість реакції – 1 год, температура – 293 К)

Концентрація катализатора, 10^3 , моль/дм ³	Мольне співвідношення компонентів катализатора $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2$	Конверсія кетену, %			Селективність β -ПЛ, %	Селективність β -ПЛ, після його виділення %	Чистота β -ПЛ, %	Залишок після виділення β -ПЛ, %
		на реакцію з водою	на реакцію з формальдегідом	загальна				
11.0	1:0.000	14.30	30.30	44.60	31.20	-	-	-
	1:0.102	15.60	69.70	85.30	78.90	64.60	91.9	19.2
	1:0.204	14.60	81.40	96.00	91.40	80.90	94.6	10.8
	1:0.408	16.20	81.50	97.70	87.50	78.60	94.4	10.30
	1:0.612	14.80	81.30	96.10	79.20	71.10	94.1	15.40
	1:0.816	15.10	82.20	97.30	71.10	66.60	93.9	21.20
	1:1.022	14.50	82.00	96.80	70.30	64.80	94.1	22.60
	1:1.224	14.80	83.10	97.70	69.80	63.30	94.6	28.00
	1:0.505	17.00	80.00	97.00	71.00	64.30	94.2	30.60
14.70	1:0.204	16.10	81.50	97.60	90.60	79.40	94.0	11.10
18.35	1:0.204	16.10	80.30	97.30	85.90	74.10	94.2	15.60

Результати дослідів, наведені в табл. 2, показують, що на процес одержання β -пропіолактону істотно впливає співвідношення активних компонентів катализатора.

Як бачимо з даних табл. 2, збільшення вмісту хлориду цинку у катализаторі композиції $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2$ викликає збільшення конверсії кетену, хоча і зменшує селективність β -пропіолактону. Це насамперед видно з даних про селективність β -пропіолактону після виділення останнього з реакційної маси. Оптимальним є мольне співвідношення компонентів катализатора $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 1 : (0,204 - 0,408)$. Встановлено, що збільшення в каталітичній композиції хлориду цинку викликає різке зниження селективності β -пропіолактону.

Отже, як зрозуміло з наведених у табл. 1, 2 даних, хлорид цинку є задовільним каталізатором процесу одержання β -пропіолактону, але його використання не в композиції з іншими, хоч і збільшує конверсію кетену, проте негативно впливає на стабільність β -пропіолактону під час синтезу та виділення його з реакційної маси, викликаючи полімеризацію останнього з утворенням побічних продуктів. Введення до каталітичної композиції, крім хлориду цинку невеликих кількостей хлориду алюмінію, значно підвищує стабільність β -пропіолактону та полегшує його виділення з реакційної маси. Оптимальними вважаємо концентрацію каталізатора 0,0011–0,00147 моль/дм³; мольне співвідношення компонентів $\text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 1 : (0,204\text{--}0,408)$. У цих умовах вихід β -пропіолактону становить 80–82 %.

Процес очистки β -пропіолактону значно ускладнює технологію одержання β -пропіолактону. Щоб запобігти утворенню оцтової кислоти та її ангідриду в реакторі синтезу β -пропіолактону, ми пропускали суміш газоподібних кетену та формальдегіду через насадкові холодильники-конденсатори.

Кетен, одержаний піролізом ацетону, та мономерний газоподібний формальдегід, одержаний термічною деструкцією параформальдегіду, змішуються разом і поступають в два послідовно-з'єднані холодильники-конденсатори. Кетен, проходячи через них, реагує з водою, утворюючи оцтову кислоту та її ангідрид, які виводяться з системи.

Висновки. На основі досліджень визначено оптимальні умови здійснення реакції одержання β -пропіолактону. Встановлено оптимальні умови здійснення процесу, каталізатор та співвідношення складових каталізатора. β -пропіолактон, одержаний взаємодією кетену і формальдегіду в присутності вищерозглянутих каталізаторів, має порівняно невисоку чистоту і містить від 90.1 до 94.8 % основної речовини.

Чистоту одержаних кетонів визначали хроматографічно та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

1. Патент США № 2.469.704. *Continuous process of producing beta lactones at reduced pressure* / Herbert G. Stone; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКІ 260/344. – 12 с. 2. Патент США № 2.450.117. *Preparation of beta lactones* / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКІ 260/344. – 12 с. 3. Патент США № 2.450.118. *Process for preparing of β -lactones* / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКІ 260/344. – 12 с. 4. Патент Англії № 1.189.400. *A process for the preparation of unsaturated aliphatic carboxylic acid & lactones* / Rodde Johamas, Kok Ricket Medema Dirk; НКІ 260/344. – 6 с. 5. Патент США № 2.450.116. *Preparation of beta lactones* / John R. Caldwell; Rochester, N.Y. a corporation of New Jersey; НКІ 260/344. – 12 с. 6. Патент США № 2.424.590. *Preparation of beta lactones* / Thomas R. Steadman, Paul L. Breyfogle; New York, N.Y. a corporation of New York; НКІ 260/344. – 6 с. 7. Патент № 98105580 України. *Спосіб одержання бета-пропіолактону* / Х.З. Котович, І.Я. Почапська, Є.М. Мокрій. – МКІ С 10 G 31/114. (Україна); Державний університет "Львівська політехніка". Заявлено 23.10.1998 р. Опубл. 15.02.2001 р.; Бюлетень № 1. – 2001 р.