

Über die Oxydation von o-Xylol in der flüssigen Phase

VON H.-G. KÖNNECKE und H. KNOPEL

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird über die Oxydation von o-Xylol in der flüssigen Phase mit Luft in Gegenwart von Kobaltstearat zur o-Toluylsäure berichtet und die Möglichkeit einer autokatalytischen Reaktion in Erwägung gezogen.

Der katalytischen Oxydation von o-Xylol in der flüssigen Phase wurde bisher nur wenig Beachtung geschenkt, da die technisch interessierende Phthalsäure in einer Stufe aus o-Xylol durch Gasphaseoxydation hergestellt wird¹⁾. Die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe m- und p-Xylol lassen sich dagegen nur in der flüssigen Phase über die Mono- zu den aromatischen Dicarbonsäuren oxydieren. HOCHWALT²⁾ gibt ein Verfahren an, nach dem man p-Xylol unter Druck bei 100–125° C zur Terephthalsäure oxydieren kann. Als Kontakte lassen sich dabei Oxyde und Salze vom Co, Pb, Ba, Fe, Mn, Cr, V, Cu oder Ni verwenden. Die Induktionsperiode läßt sich durch Zugabe der entsprechenden Dicarbonsäure verkürzen. Nach SHERWOOD³⁾ läßt sich p-Xylol in der flüssigen Phase unter Normaldruck deshalb nicht direkt zur Terephthalsäure oxydieren, da sich zwischen den Oxydationsprodukten ein Pseudogleichgewicht einstellt. In der ersten Stufe erhält man nach⁴⁾ bei 115° C mit Kobaltlinolat als Kontakt p-Toluylsäure, die sich bei 180–220° C mit Bleitetraacetat als Katalysator unter erhöhtem Druck zur Terephthalsäure oxydieren läßt. Die Ausbeute an Dicarbonsäuren kann man noch dadurch verbessern, daß man das entstehende Reaktionswasser ständig aus dem Gleichgewicht entfernt⁵⁾.

¹⁾ K. WINNACKER u. E. WEINGAERTNER, Chemische Technologie, Bd. IV, S. 62, Carl Hanser Verlag München, 1954.

²⁾ C. A. HOCHWALT, U.S.-Patent 2552278.

³⁾ P. W. SHERWOOD, Can. Chem. Processing, June (1953), 56.

⁴⁾ Holl. Patent 63987.

⁵⁾ E. Patent 623836.

Für unsere Oxydationsversuche von o-Xylol in der flüssigen Phase verwendeten wir eine Glasapparatur, wie sie in unserem Institut für Paraffinoxidationsversuche benutzt und schon beschrieben wurde⁶⁾. Für jeden Oxydationsversuch wurde $\frac{1}{2}$ Mol o-Xylol eingesetzt und die durchgeblasene Luftmenge so berechnet, daß sie einem stündlichen Durchsatz von einem Mol Sauerstoff entsprach. Die Katalysatormenge betrug jeweils 310 mg Kobaltstearat pro Ansatz; das sind 0,05 Gew.-% Kobalt, berechnet auf eingesetztes o-Xylol. Die Oxydationstemperatur betrug stets 130° C.

Die Reaktion tritt sofort nach Beginn des Versuches unter Grünfärbung des Einsatzproduktes ein. Im allgemeinen wurden die Versuche nach fünf Stunden abgebrochen und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet. Es wurde mit Methanol oder Äthanol aufgenommen und die Säuren mit Wasser gefällt. Dabei ergab sich, daß unter den oben angegebenen Bedingungen o-Xylol nur zur o-Toluylsäure oxydiert wird.

Analyse des gefällten Reaktionsproduktes (o-Toluylsäure):

	experimentell	theoretisch
E.P. (°C)	103	102—105
S.Z.	296	294,1
C(%)	70,53	70,59
	70,50	
H(%)	5,84	5,88
	5,99	

Bei einigen Versuchen wurde der Umsatz des eingesetzten o-Xylols in Abhängigkeit von der Oxydationszeit durch Festlegung der gebildeten o-Toluylsäure bestimmt.

Tabelle 1
Umsatz des o-Xylols (Gew.-%)
in Abhängigkeit von der
Versuchszeit

Versuchszeit (in Std.)	Umsatz (Gew.-%)
1	8,9
2	11,1
3	20,6
4	49,5

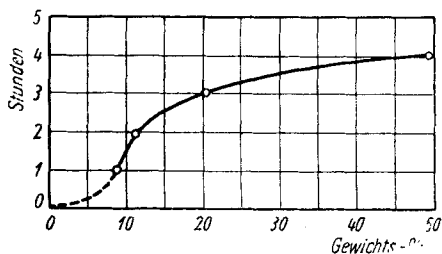


Abb. 1. Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit bei der Luftoxydation von o-Xylol

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Umsatzes von der Versuchszeit nochmals dargestellt. Man kann daraus entnehmen, daß die Oxydation

⁶⁾ E. LEIBNITZ, Tagungsbericht der chem. Gesellschaft in der DDR 1953, Berlin 1954.

von o-Xylol zur o-Toluylsäure ähnlich der Oxydation von p-Xylol (SHERWOOD, l. c.) eine autokatalytische Reaktion ist, da der Umsatz des Einsatzproduktes in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanten Versuchsparametern exponentiell ansteigt.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1956.