

Untersuchungen über den Einfluß borhaltiger Zusätze bei der Oxydation von Mesitylen

Von

D. I. Dimitrov, A. D. Stefanova und P. Dimitrov

Hochschule für chemische Technologie, Sofia 56, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 25. November 1969)

Die Oxydation von Mesitylen in flüssiger Phase in Anwesenheit borhaltiger Zusätze wurde untersucht.

Es wurde nachgewiesen, daß unter diesen Bedingungen die Oxydation des Mesitylens mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit vor sich geht und nicht vollständig abläuft. Die geprüften borhaltigen Zusätze besitzen einen Inhibierungseffekt, der bei Borsäure am stärksten ausgeprägt ist. Die Abwesenheit von Carbonylverbindungen in den Oxydationsprodukten von alkyларomatischen Kohlenwasserstoffen wurde zum ersten Mal beobachtet.

Die untersuchten Borsäureester sind als mäßige Hemmer des gesamten Oxydationsprozesses charakterisiert.

Influence of Boron Containing Additives on the Oxidation of Mesitylene

The present study characterized liquid-phase oxidation of mesitylene in the presence of boric additives.

It is shown that mesitylene under these conditions is characterized by slow speed and small final depth of oxidation. Indications of almost full inhibition are observed in the presence of boric acid especially. For the first time in such cases no carbonyl compounds are observed in the oxidation products.

The studied boric additives are characterized as moderate retardants of the total oxidizing process. Considerations are made in regard of how far the boric additives can be considered as catalysts of hydrocarbon liquid-phase oxidation. This information can be used in determining the most favourable conditions of oxidation from the practical point of view.

In letzter Zeit nimmt das Interesse an der oxydativen Verarbeitung von Polymethylbenzolen stark zu. Dies ist bedingt durch die Suche nach Herstellungsmethoden für polyfunktionelle Verbindungen, die bei der Synthese von Polymeren verwendet werden könnten. Zur Zeit untersucht

man die oxydative Umsetzung von Polymethylbenzolen zu Benzolpolycarbonsäuren¹⁻⁵, wobei auch technische Herstellungsverfahren ausgearbeitet worden sind.

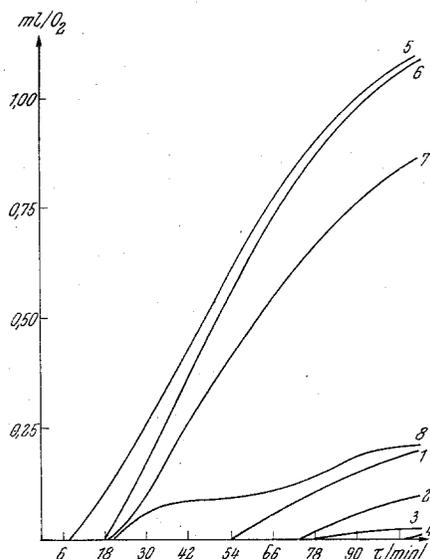


Abb. 1. Veränderung der Menge des absorbierten Sauerstoffs bei der Oxydation des Mesitylens in Anwesenheit eines Initiators und borhaltiger Zusätze bei 100° C und $P = 680$ mm/Hg. Kurve 1: Autoxydation des reinen Mesitylens; Kurve 2: Zusatz: 15% *PB*; Kurve 3: Zusatz: 18% *BB*; Kurve 4: Zusatz: 5% *BS*; Kurve 5: Zusatz: 0,25% *BP*; Kurve 6: Mesitylen + 0,25% *BP* + *PB*; Kurve 7: Mesitylen + 0,25% *BP* + *BB*; Kurve 8: Mesitylen + 0,25% *BP* + 5% *BS*

In der einschlägigen Literatur fehlen Angaben über die Oxydation von Polymethylbenzolen mit Sauerstoff oder Luft in Anwesenheit borhaltiger Zusätze, die seit einiger Zeit als selektive Katalysatoren bei der Gewinnung von Hydroxyderivaten in Betracht kommen.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Oxydation des Mesitylens in Anwesenheit von Borsäure, Tri-*n*-propylborat und Tri-*n*-butylborat.

Der Oxydationsverlauf in Anwesenheit borhaltiger Katalysatoren wurde nach der Menge des absorbierten Sauerstoffs beurteilt. Abb. 1

¹ H. J. Katschurina und K. B. Prokofiev, *Neftechimia* **5**, 880 (1965).

² K. B. Prokofiev, E. I. Atanasewitsch und B. Z. Sworov, *Isw. Akad. Nauk Kasach. SSR* **1969**, Nr. 1, 55.

³ *Chem. and Eng. News* **44**, 43 (1966).

⁴ *Nerad Zdenek, Ropa a uhitie* **10**, Nr. 3, 130 (1968).

⁵ US-Pat. 2 698 865 (1955).

zeigt die kinetischen Oxydationskurven bei Verwendung von 0,25% Benzoylperoxid (*BP*) als Initiator. Daraus ist ersichtlich, daß bei 100° die drei Zusätze, sowohl allein als auch zusammen mit 0,25% *BP*, die Oxydation des Mesitylens im Vergleich zur Autoxydation mit oder ohne 0,25% *BP* hemmen.

Gewisse Unterschiede zu dem gewöhnlichen Reaktionsverlauf zeigt die kinetische Kurve 8, die bei der Oxydation von Mesitylen in Anwesenheit von Borsäure und Initiator erhalten wurde. Anfänglich verläuft die Kurve ziemlich steil und wird dann flach (Plateau). Dies kann man mit der Wirkungsperiode des Initiators in Verbindung bringen. Nach seinem Verbrauch zeigt sich wieder die inhibierende Wirkung der Borsäure, wobei die Kurve zum Plateau übergeht. Aus der Kurve ist auch ersichtlich, daß wahrscheinlich die Wirkungsdauer des Zusatzes beschränkt ist. Nach dem Plateau beginnt ein neuer Anstieg. Den oberen Kurvenverlauf könnte man mit den verschiedenen Energiezuständen des Systems erklären.

Um die hemmende Wirkung borhaltiger Zusätze auf die Oxydation des Mesitylens zahlenmäßig zu erfassen, setzen wir die Induktionsdauer (*ID*) der Autoxydation gleich 1; dann zeigt sich ihre Wirkung durch die folgenden Verhältnisse*:

$$AO : PB : BB : BS = 1,00 : 1,39 : 1,39 : 1,89$$

und in Anwesenheit von 0,25% *BP*:

$$BP : PB_{BP} : BB_{BP} : BS_{BP} = 0,17 : 0,33 : 0,28 : 0,39.$$

Diese Beziehungen sind eigentlich Kriterien für die Aktivität der verwendeten Zusätze als Inhibitoren bei der lenkenden Oxydation mit und ohne Initiator. Wenn man die nach Abb. 1 errechneten Geschwindigkeiten (Mol/l Sek.) zur quantitativen Charakterisierung der inhibierenden Wirkung der borhaltigen Zusätze bei der Oxydation des Mesitylens mit heranzieht, erhält man Werte wie folgt:

Mesitylen:	0,446 · 10 ⁻⁴
Mesitylen + 15% <i>PB</i> :	0,280 · 10 ⁻⁴
Mesitylen + 18% <i>BB</i> :	0,070 · 10 ⁻⁴
Mesitylen + 5% <i>BS</i> :	0,035 · 10 ⁻⁴
Mesitylen + 0,25% <i>BP</i> :	0,247 · 10 ⁻³
Mesitylen + 0,25% <i>BP</i> + 15% <i>PB</i> :	0,261 · 10 ⁻³
Mesitylen + 0,25% <i>BP</i> + 18% <i>BB</i> :	0,208 · 10 ⁻³
Mesitylen + 0,25% <i>BP</i> + 5% <i>BS</i> :	0,670 · 10 ⁻³

* *AO* = Autoxydation (ohne Zusätze), *PB* = *n*-Propylborat, *BB* = *n*-Butylborat, *BS* = Borsäure, *BP* = Benzoylperoxid.

Um die erhaltenen Werte für die Induktionsperiode mit den errechneten Reaktionsgeschwindigkeiten vergleichen zu können, sind letztere als reziproke Werte angegeben, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxydation gleich 1 gesetzt wird. So wurden folgende Verhältnisse erhalten:

- a) ohne Initiator $\rightarrow AO : PB : BB : BS = 1,00 : 1,60 : 6,37 : 12,17$,
 b) mit Initiator $\rightarrow BP : PB : BB : BS = 0,172 : 0,171 : 0,213 : 0,665$.

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß die inhibierende Wirkung der verwendeten Borzusätze auf die Oxydation von Mesitylen mit molekularem Sauerstoff in der Reihe $BS : BB : PB$ abnimmt.

Wir haben auch den Einfluß borhältiger Zusätze auf die Oxydation des Mesitylens mittels Durchblasens von Sauerstoff untersucht und an Hand der erhaltenen Konzentrationen der Oxydationsprodukte noch einmal die inhibierende Wirkung von Borsäure und Borsäureanhydrid nachgewiesen.

Die beim Durchblasen von Sauerstoff durch Mesitylen in Anwesenheit von Tri-n-propyl- und Tri-n-butylborat erhaltenen Ergebnisse sind aus Abb. 2 und 3 ersichtlich. Bei der Oxydation des Mesitylens lenken die Borsäureester die Reaktion zur Bildung von Hydroxyderivaten, wie dies bei der Oxydation von n-Butylbenzol⁶, n-Decylbenzol, n-Octylbenzol^{7, 8}, wie auch bei normalen Paraffinkohlenwasserstoffen^{9, 10, 11} beobachtet wurde. Die gezeigten Kurven für die Hydroxylzahl zeigen eine gewisse Tendenz zur Bildung eines Plateaus nach der 6. Stunde. Wahrscheinlich ist die Selektivität der Hydroxylbildung durch borhaltige Zusätze bei der Oxydation der normalen Paraffine weniger ausgeprägt als bei der Oxydation des Mesitylens. Überdies wurde diese Reaktion auch bei der Oxydation von n-Butylbenzol in Anwesenheit von Tri-n-propylborat⁶ beobachtet. Aus den Abb. 2 und 3 ist ersichtlich, daß die Hydroxylzahlen bei der Oxydation von Mesitylen in Anwesenheit von Tri-n-butylborat größer sind als mit Tri-n-propylborat, wobei die Reaktionsdauer die gleiche ist. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei der Oxydation normaler Paraffine

⁶ D. J. Dimitrov, P. Papazova und E. Panajotova, C. r. Acad. Bulg. Sci. **19**, Nr. 2, 125 (1965).

⁷ M. A. Drosdova, A. N. Baschkirov und W. W. Kamsolkín, Dokl. Akad. Nauk USSR, **169**, 1091 (1966).

⁸ A. N. Baschkirov und E. C. Alentjewa, Neftechimija **4**, 593 (1964).

⁹ Fc. Broich und N. Graseman, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie **18**, 360 (1965).

¹⁰ D. I. Dimitrov, S. Voynova und P. Papazova, C. r. Acad. Bulg. **20**, 817 (1968).

¹¹ D. I. Dimitrov, S. Voynova und N. Pencev, C. r. Acad. Bulg. Sci. **19**, 811 (1966).

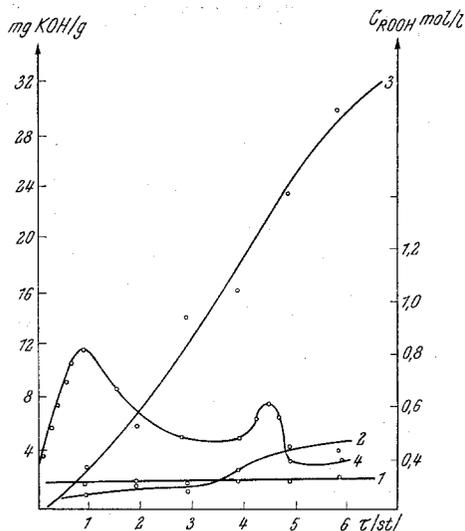


Abb. 2. Oxydation des Mesitylens in Anwesenheit von Propylborat bei 155—160° C; Luftgeschwindigkeit 300 l/kg/Stde. Kurve 1: Veränderung der Säurezahl; Kurve 2: Veränderung der Esterzahl; Kurve 3: Veränderung der Hydroxylzahl; Kurve 4: Veränderung der Peroxidmengen

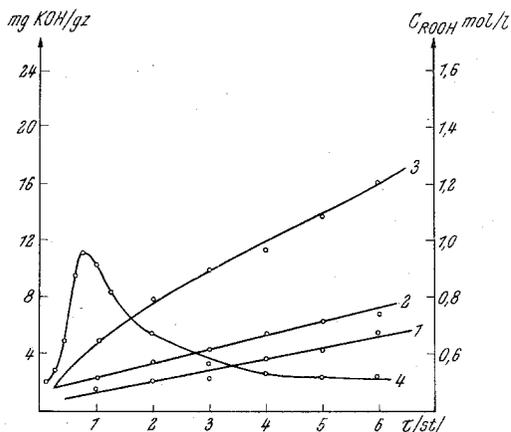


Abb. 3. Oxydation des Mesitylens in Anwesenheit von Tri-n-butylborat bei 155—160° C, Luftgeschwindigkeit 300 l/kg/Std. Kurvennummern wie in Abb. 2

beobachtet, obgleich bei letzteren der Prozeß komplizierter ist infolge der höheren Werte der Säure-, Ester- und Carbonylzahlen des Oxydationsproduktes¹⁰. Eine wichtige Besonderheit bei der Oxydation des Mesity-

lens ist die Abwesenheit von Carbonylverbindungen. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase nicht beobachtet. Diese Tatsache könnte man im vorliegenden Fall mit der lenkenden Wirkung der verwendeten Borzusätze erklären. Im Verlauf der Peroxydkurve wurden auch einige Besonderheiten beobachtet. Bei der Verwendung von Tri-n-butylborat sind in der Kurve zwei Maxima ersichtlich. Die Reproduzierbarkeit dieser Erscheinung, die wir hier nur als Tatsache erwähnen, wurde durch fünf Oxydationsversuche mit sorgfältig gereinigtem Mesitylen geprüft.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die borhaltigen Zusätze eine Doppelwirkung bei der Oxydation von Mesitylen in flüssiger Phase ausüben. Die festgestellten Zusammenhänge beweisen die Selektivität der Zusätze in bezug auf die Bildung von Hydroxyderivaten, wobei gleichzeitig nachgewiesen wurde, daß sie auch eine gewisse inhibierende Wirkung zeigen. Die katalytischen Eigenschaften der verwendeten Borverbindungen wirken sich nicht auf die Gesamtgeschwindigkeit der Oxydation, sondern auf die Geschwindigkeit der Anhäufung von Hydroxylverbindungen aus.

Gleichzeitig zeigen die erhaltenen Ergebnisse, daß die Anwendungsmöglichkeiten der borhaltigen Zusätze bei der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase begrenzter sind als bei den Paraffinen. Die niedrigere Oxydationsgeschwindigkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich mit den Paraffinen ist anscheinend ihre spezifische Eigenschaft, beruhend auf ihrer Struktur und Reaktionsfähigkeit.

Experimenteller Teil

Das verwendete Mesitylen (Firma Fluka, Schweiz, Qualität purum) hatte folgende charakteristische Eigenschaften: $n_D^{20} = 1,4968$, $d_{20}^n = 0,8639$, Sdp. = 164,7°; es enthielt 0,9% Beimengungen (Pseudocumol und Hemellitil), die gaschromatographisch bestimmt wurden. Als Katalysatoren wurden verwendet: Borsäure (BS) p. a., Tri-n-propylborat (PB) und Tri-n-butylborat (BB). Die Ester wurden nach in der Literatur¹² beschriebenen Methoden synthetisiert.

Bei der Untersuchung der Wirkung der borhaltigen Katalysatoren auf die Absorption von Sauerstoff wurde eine gasometrische Apparatur verwendet¹³, wobei folgende Bedingungen eingehalten waren: $t = 100 \pm 0,2^\circ$; $p_0 = 720$ mm Hg; 2 g oxydierter Kohlenwasserstoff.

¹² L. H. Thomas, J. Chem. Soc. 1946, 820.

¹³ N. M. Emanuel, E. T. Denisov und S. K. Meisius, Kettenreaktionen der Kohlenwasserstoffoxydation in flüssiger Phase, Verlag „Nauka“, Moskau 33, 1965.

In den Fällen, wo die Wirkung borhaltiger Zusätze auf die Oxydationsprodukte untersucht wurde, verwendete man eine schon beschriebene¹⁴ Apparatur. Den Ablauf der Oxydation verfolgte man mittels der Säure-, Ester-, Carbonyl- und Hydroxylzahl und des Peroxidsauerstoffs. Die Konzentration der Peroxide bestimmte man jodometrisch¹⁵. Die Oxydationsbedingungen in diesen Fällen sind wie folgt: $t = 155-160 \pm 0,5^\circ$; $D = 300 \text{ l/kg/Std.}$, Konzentration der Zusätze 5% H_3BO_3 (oder eine äquivalente Menge Borsäureester); Menge des oxydierten Kohlenwasserstoffs 40 g.

¹⁴ *D. I. Dimitrov, L. K. Jankov, A. D. Stefanova und G. Draganov*, *Mh. Chem.* **101**, 668 (1970).

¹⁵ *A. J. Clark und F. Smith*, *Trans. Faraday Soc.* **90**, 53, 1214 (1957).