

## Untersuchungen über die Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase in Gegenwart von Kobalt- und Mangansalzen der Pyridincarbonsäuren

Von

**D. I. Dimitrov, L. K. Jankov, A. D. Stefanova und G. D. Draganov**

Aus der Hochschule für chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. September 1969)

Es wurde der Einfluß der Kobalt- und Mangansalze der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäuren auf die Luftoxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das Kobaltpicolinat, Manganisonicotinat und Kobaltisonicotinat den Oxydationsverlauf zur Bildung von Carbonylverbindungen und Säuren lenken. Das Manganpicolinat weist ein selektives Oxydationsvermögen auf, vorwiegend zur Bildung von Estern.

### *Liquid Phase Oxidation of Butyl-benzene in Presence of Co and Mn Pyridine Carboxylates*

The influence of Co- and Mn-salts of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -pyridine-carboxylic acids, resp., on the oxidation of butylbenzene by air has been studied. It has been found that the Co salt of picolinic acid, Mn and Co isonicotinate direct the oxidation process in favour of carbonyl compounds and acids. With the Mn salt of picolinic acid, the oxidation mainly gives esters.

In letzter Zeit wird besonders intensiv die Oxydation verschiedener Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Metallkomplexen, die Oxydationsprozesse in flüssiger Phase katalysieren, untersucht. Es ist festgestellt worden, daß die Katalyse dieser Reaktionen mit einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Kettenbildung durch Bildung freier Radikale im Reaktionssystem verbunden ist. Eine wesentliche Bedeutung bei diesen Untersuchungen haben die komplexen Kobaltkatalysatoren, die den Reaktionsverlauf zur Bildung von Säuren lenken. In zahlreichen Veröffentlichungen untersuchte *Rouchaud*<sup>1</sup> die selektive katalytische Wir-

<sup>1</sup> *J. Rouchaud*, Bull. Soc. Chim. Belg. **75**, 744, 755 (1966); **76**, 171 (1967).

kung insbesondere von Kobaltnaphthenat. Andere Autoren erarbeiteten<sup>2</sup> Methoden zur industriellen Gewinnung von Benzoe-, Terephthal-, p-Toluyll- und anderen Säuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase in Anwesenheit desselben Katalysators. Bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase sind Manganresinat<sup>3</sup>, manche Kupferkomplexe<sup>4</sup>, Kobaltoctoat<sup>5</sup>, Kobaltacetonylacetonat<sup>6</sup>, Pyridin und Alkylpyridine<sup>7</sup>, Metallbromide<sup>8</sup>, Chelatpolymere auf Basis des bis-Thioamids des Picolins<sup>9</sup> und des Chinaldins<sup>10</sup> verwendet worden. Bei der Oxydation von alkylierten Aromaten benutzte man auch Metallkomplexe der Phthalocyanine<sup>11</sup>.

Da also die komplexen Metallsalze großes Interesse als Katalysatoren bei solchen Oxydationen in flüssiger Phase bieten, untersuchten wir die katalytische Wirkung der Kobalt- und Mangansalze der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure; wir verwendeten dabei Butylbenzol als Modellverbindung.

Nach einigen Autoren<sup>12</sup> ist die Aufnahmegeschwindigkeit von Sauerstoff bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe ein wichtiges Merkmal für die katalytische Aktivität des entsprechenden Katalysators.

Die Aktivität der erwähnten Katalysatoren wurde anhand von Kurven der Sauerstoffaufnahme in bestimmten Zeitintervallen bei verhältnismäßig niedriger Katalysatorkonzentration (0,1 Gew. %, Abb. 1) untersucht. Wie ersichtlich, zeigt das Kobaltpicolinat (Kurve 1), in dessen Anwesenheit die Oxydation sogleich anspringt und in 45 Min. 4,2 ml O<sub>2</sub> aufgenommen werden, die höchste Aktivität. Für die Aufnahme derselben Sauerstoffmenge waren bei Anwesenheit von Manganisonicotinat (Kurve 2) 72 Min. erforderlich, für Kobaltisonicotinat

<sup>2</sup> *St. Ciborowski* und *J. Tlominska*, Chem. Stosow **8**, 93 (1964); U.S.-Pat. 3 155 719 (1964); *O. Tudsuka*, Reports Govt. Chem. Industr. Res. Inst. **53**, 371 (1958); *K. Katali*, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan **20**, 284 (1962).

<sup>3</sup> *I. N. Nowikov* und *S. W. Sawgorodnii*, Ukr. Chem. J. **29**, 950 (1963).

<sup>4</sup> *W. W. Kaeding*, Kunststoff-Rundschau **10**, 519 (1963).

<sup>5</sup> U.S.-Pat. 3 050 554 (1962).

<sup>6</sup> *W. N. Alexandrov*, Chim. Promyschl. **11**, 814 (1966).

<sup>7</sup> U.S. Pat. 3 040 101 (1962).

<sup>8</sup> *N. Mankowskaja*, Trudy Kasach. S. Chem. Inst. Agrar. Serie **9**, 238 (1962); *P. E. Burney*, *C. H. Weiseman* und *N. Fragen*, Petrol. Refiner **38**, 186 (1959).

<sup>9</sup> *N. P. Keier*, *G. K. Borezkov*, *L. F. Rubzova* und *E. T. Ruhadze*, Kinetika i Kataliz **3**, 680 (1962).

<sup>10</sup> *N. P. Keier*, *E. H. Mamaewa*, *T. M. Alikina*, *L. I. Tiuleneva* und *C. M. Afanasieva*, Kinetika i Kataliz **5**, 849 (1965).

<sup>11</sup> *A. N. Cool*, J. Chem. Soc. **1938**, 1768, 1774; *C. Paquot*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **214**, 173 (1942); *H. Hock* und *H. Kropf*, J. prakt. Chem. [4] **9**, 173 (1959); *H. Kropf*, Ann. Chem. **637**, 73, 111 (1960).

<sup>12</sup> *N. M. Emanuel*, *E. T. Denissov* und *S. K. Maisus*, Tsepnie Reakzii okislenija uglevodorodov v zidkoi faze, Verlag „Nauka“, Moskva, 1965, S. 33.

(Kurve 3) 87 Min., für Kobaltnicotinat (Kurve 4) 93 Min., Manganpicolinat (Kurve 5) 174 Min. und für Mangannicotinat (Kurve 6) 177 Min. Unter denselben Bedingungen absorbiert das Butylbenzol in Abwesenheit von Katalysator diese Sauerstoffmenge innerhalb 300 Min. (Kurve 7).

Als allgemeine Schlußfolgerung gilt, daß alle angeführten Zusatzstoffe eine katalytische Wirkung bei der Oxydation des Butylbenzols mit Luft ausüben; daß die Kobaltkatalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen, steht im Einklang mit der einschlägigen Literatur.

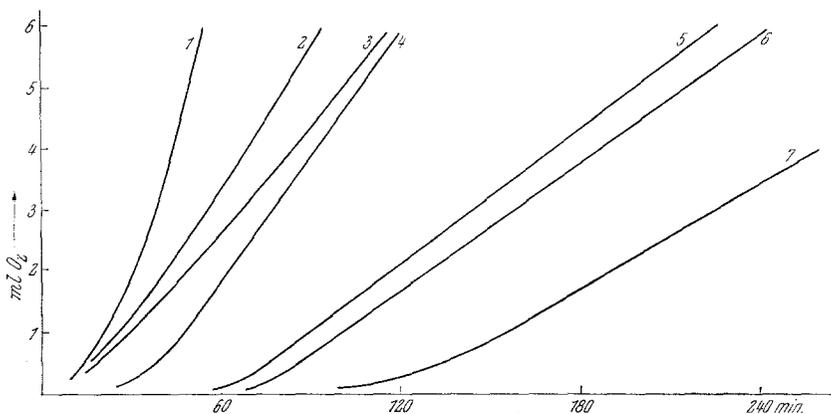


Abb. 1. Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme durch das Butylbenzol von der Oxydationsdauer in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren \*

Die in Anwesenheit verschiedener Katalysatormengen durchgeführten Versuche zeigten keinen wesentlichen Unterschied bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die weiteren Versuche wurden in einem modifizierten periodisch wirkenden Glasreaktor von *Radzitsky*<sup>13</sup> (Abb. 2) vorgenommen. Zur Kontrolle des Oxydationsprozesses wie auch zur Untersuchung seiner selektiven Lenkung zur Bildung der verschiedenen Oxydationsprodukte wurden im Laufe der Reaktion periodisch die Änderungen der Säure-<sup>14</sup>, Carbonyl-<sup>15</sup> und Esterzahlen<sup>14</sup> verfolgt. Anhand dieser Ergebnisse wurden Absorptionskurven aufgenommen, die ihre Abhängigkeit von der Zeit bei gleichen anderen Bedingungen zeigen. Abb. 3 zeigt, daß die

\* In allen Abbildungen sind die Kurven mit gleichen Zahlen bezeichnet: 1 = Kobaltpicolinat; 2 = Manganisonicotinat; 3 = Kobaltisonicotinat; 4 = Kobaltnicotinat; 5 = Manganpicolinat; 6 = Mangannicotinat; 7 = Autoxydation.

<sup>13</sup> P. T. *Radzitsky* und G. *Brändli*, Ind. Chim. Belg. **24**, 1051 (1959).

<sup>14</sup> K. *Bauer*, Analyse organitscheskich soedinenii, Ausg. II, Moskva, 1958.

<sup>15</sup> H. *Schultes*, Angew. Chem. **47**, 258 (1934).

Säurezahlen des Oxydationsproduktes in allen Fällen mit der Verlängerung der Prozeßdauer ansteigen. Diese Abhängigkeit ist trotz des verschiedenen Katalysatortyps besonders stark in den Fällen mit

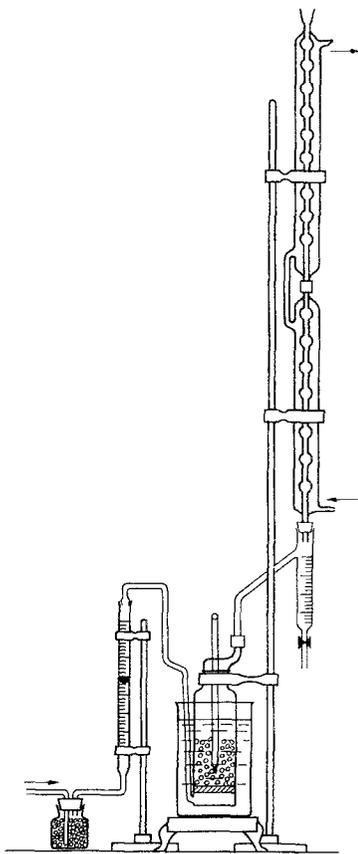


Abb. 2

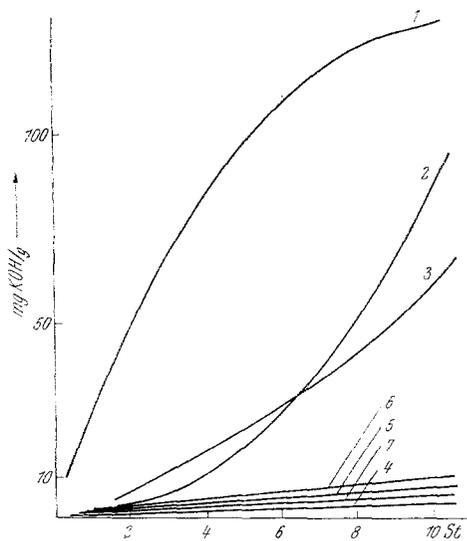


Abb. 3

Abb. 2. Periodisch wirkender Glasreaktor zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase

Abb. 3. Änderung der Säurezahl in Abhängigkeit der Oxydationsdauer in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren

Kobaltpicolinat (Kurve 1) und Manganisonicotinat (Kurve 2) ausgeprägt. Etwas schwächer ist die katalytische Wirkung des Kobaltisonicotinats (Kurve 3). Die übrigen Katalysatoren [Manganpicolinat (Kurve 5), Mangannicotinat (Kurve 6) und Kobaltnicotinat (Kurve 4)] üben eine sehr schwache Wirkung auf die Reaktion aus, die sich kaum von der Autooxydation unterscheidet.

Abb. 4 zeigt, daß auch die Carbonylzahlen mit der Zeit zunehmen; auch hier zeigen Kobaltpicolinat (Kurve 1), Manganisonicotinat (Kurve 2) und Kobaltisonicotinat (Kurve 3) die stärkste Aktivität. Anders verhält sich das Manganisonicotinat, bei dem die Kurve in der sechsten Stunde ein Maximum erreicht, worauf sie abzufallen beginnt; dieser schroffe Kurvenabfall ist auf die Weiteroxydation der Carbonylverbindungen

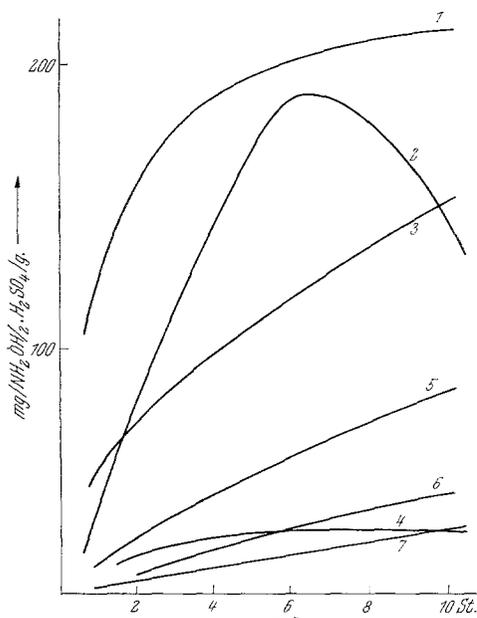


Abb. 4

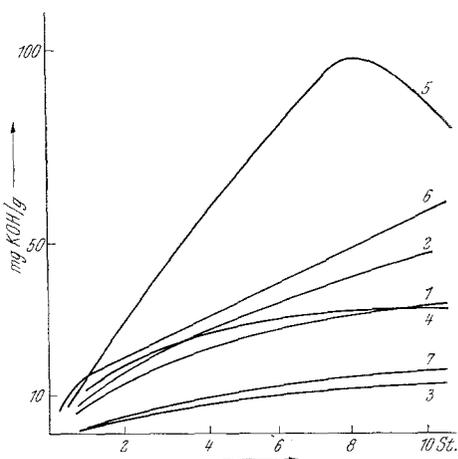


Abb. 5

Abb. 4. Änderung der Carbonylzahl in Abhängigkeit der Oxydationsdauer in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren

Abb. 5. Änderung der Esterzahl in Abhängigkeit der Oxydationsdauer in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren

zu Säuren (Kurve 2, Abb. 3) zurückzuführen. Das Kobaltnicotinat, das Manganpicolinat und das Mangannicotinat (Kurven 4, 5 und 6) zeigen, ähnlich wie bei der Autooxydation, fast keine zu Carbonylverbindungen lenkende katalytische Wirkung auf die Oxydation in flüssiger Phase. Die Esterzahlen zeigen die relativ niedrigsten Zahlenwerte (Abb. 5). Die höchste katalytisch lenkende Oxydation zu Estern ergibt sich bei Manganpicolinat (Kurve 5), bei dem das Maximum in der achten Stunde erreicht wird; auch das Mangannicotinat (Kurve 6) ergibt relativ hohe Esterzahlen. Es ist zu bemerken, daß das Kobaltpicolinat (Kurve 1) eine relativ niedrige Esterzahl ergibt. Alle übrigen Zusätze orientieren die Oxydation zu Estern relativ schwach.

Die allgemeine Schlußfolgerung ist, daß das Kobaltpicolinat den höchsten katalytischen Effekt bei der Luftoxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase zeigt, indem es die Oxydation vorwiegend zur Bildung von Carbonylverbindungen und Säuren, viel schwächer zur Bildung von Estern lenkt. Als nächstes in der Aktivität folgt das Manganisonicotinat, welches zwar auch die Oxydation vorwiegend in Richtung auf Carbonylverbindungen und Säuren lenkt, wobei aber die Carbonylverbindungen in der sechsten Stunde ein Maximum erreichen, worauf ihre Menge, wahrscheinlich zugunsten des starken Säureanstiegs, abnimmt. Das Kobaltisonicotinat orientiert die Oxydation hauptsächlich zur Bildung von Säuren, doch bedeutend schwächer als der erste Katalysator. Außerordentlich charakteristisch ist die katalytische Wirkung des Manganicolinats, bei dem die Reaktion sehr deutlich zur Bildung von Estern mit einem Maximum in der achten Stunde gerichtet ist, während die Bildung von Säuren und Carbonylverbindungen stark unterdrückt ist.

Alle anderen Zusätze weisen einen niedrigen Effekt und fast keine selektive Orientierung zur Bildung bestimmter sauerstoffenthaltender organischer Verbindungen.

### Experimenteller Teil

Es wurden zwei Serien von Untersuchungen durchgeführt:

1. Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase mit Sauerstoff in Anwesenheit der oben angeführten Katalysatoren in einer geometrischen kinetischen Modellapparatur<sup>12</sup>. Alle Versuche erfolgten bei gleichen Bedingungen: Menge des Butylbenzols: 2 ml, Temperatur  $100 \pm 0,2^\circ \text{C}$ , Sauerstoffdruck: 760 mm, Katalysatorkonzentrationen von 0,1 bis 0,5 Gew. % (bezogen auf Metall). Die Bestimmung des absorbierten Sauerstoffs erfolgte gasometrisch alle 3 Min. Die Ergebnisse der Oxydation bei Katalysatormengen von 0,1 Gew. % sind aus Abb. 1 ersichtlich.

2. Oxydation von Butylbenzol in flüssiger Phase mit Luft im periodisch wirkenden Glasreaktor von *Radzitsky* u. a.<sup>13</sup> mit den Abmessungen: Höhe 250 mm, Durchmesser 30 mm, versehen mit einer Glas-Sinterplatte Schott I G I. Die zur Oxydation benötigte Luft wurde von Feuchtigkeit und anderen Verunreinigungen durch drei Adsorber, enthaltend Silikagel, gekörnte Aktivkohle und KOH-Plätzchen, gereinigt. Der Reaktorausgang ist mit einem wirksamen Kühlersystem verbunden zur Rückführung des mit der Luft mitgeführten Butylbenzols und der anderen Oxydationsprodukte, wie auch mit einem Gefäß zur Beseitigung des gebildeten Wassers. Alle Versuche wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt: Menge des Butylbenzols: 50 ml, Temp.  $110 \pm 2^\circ \text{C}$ , Luftdurchfluß 25 l/h, Katalysatormenge: 0,1 Gew. % (bez. auf Metall), Reaktionsdauer 10 Stdn. Proben zur Bestimmung der Säure-, Carbonyl- und Esterzahl wurden stündlich entnommen (Abb. 3, 4 und 5).