

Untersuchungen über die Kinetik der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in essigsauem Medium

Von

D. I. Dimitrov, A. D. Stefanova und L. A. Philipov
Hochschule für Chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1972)

Kinetics of the Oxidation of 1,2,4-Trimethylbenzene in an Acetic Acid Medium

In the oxidation of 1,2,4-trimethylbenzene in an acetic acid medium, the influence of the medium, as well as that of the hydrocarbon/medium ratio and the effect of various cobalt and bromine compounds have been studied in detail.

Bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol in essigsauem Medium wurde der Einfluß des Mediums sowie des Verhältnisses Kohlenwasserstoff/Medium und der Einfluß verschiedener Kobalt- bzw. Bromverbindungen auf das Anfangsstadium des Prozesses eingehend untersucht.

Das Interesse für die aromatischen C₉-Kohlenwasserstoffe und ganz speziell für 1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudokumol, *Pk*)¹ und dessen Derivat — die Trimellitsäure — hat in den letzten Jahren ständig zugenommen, da diese Säure für die Herstellung von thermisch stabilen Polymeren des Imido-Amid-Typs², von wasserlöslichen Alkydharzen³ wie auch von Weichmachern hoher Qualität⁴ Verwendung findet. Die Trimellitsäure kann durch zweistufige Oxydation des Pseudokumols⁵ bzw. durch Oxydation mit Salpetersäure von chlorierten Xylderivaten⁶ erhalten werden; ihre Qualität ist aber dann durch Verunreinigungen (Nitroverbindungen) vermindert. Aussichtsreich ist die einstufige Herstellung dieser Säure, was aus einigen Patentangaben⁷ zu entnehmen ist. Es wurden auch Untersuchungen über Kinetik und Wirkungsmechanismus der Salze von Metallen mit veränderlicher Wertigkeit und einiger Bromverbindungen bei der Oxydation von polymethylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen in essigsauem Milieu (*AcOH*)⁸ durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß des Mediums sowie derjenige von verschiedenen Kobalt- bzw. Bromverbindungen auf das

Anfangsstadium des Oxydationsprozesses mit Hilfe einer standardisierten gasometrischen Apparatur⁹ (bei 100 °C) eingehend untersucht.

Was den Einfluß der Essigsäurekonzentration auf die Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol mit Co^{+3} -acetylacetonat (CoAcac) als Katalysator anbelangt, wurde festgestellt, daß mit Verminderung der Essigsäurekonzentration (etwa 90%, 85%) die Induktionsperiode verlängert wird, während die Geschwindigkeit des

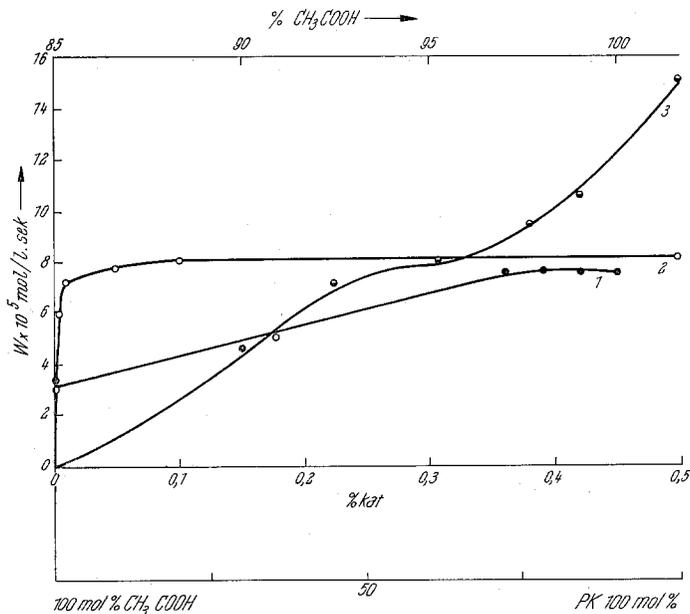


Abb. 1. Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Pk -Oxydation und der Essigsäurekonzentration (Kurve 1), der Katalysatorkonzentration (Kurve 2) und der Kohlenwasserstoffkonzentration (Kurve 3)

Prozesses abnimmt, indem sie auf die Werte $4,8 \cdot 10^{-5}$ bzw. $3,1 \cdot 10^{-5}$ $\text{Mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$ absinkt (Abb. 1, Kurve 1); es ist also zweckmäßig, mit einer Essigsäurekonzentration von 97–98% zu arbeiten.

Für die Kinetik der Pseudokumoloxydation in essigsäurem Medium ist das Verhältnis zwischen dem Kohlenwasserstoff und der Säure von wesentlicher Bedeutung. Wir stellten fest, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme sich vermindert, wenn die Säuremenge erhöht wird: $Pk : \text{AcOH} = 2 : 3$; $Pk : \text{AcOH} = 1 : 4$ (mol/mol). Die höchste Oxydationsgeschwindigkeit zeigte reines Pseudokumol, gefolgt von dem Verhältnis $Pk : \text{AcOH} = 4 : 1$ — entsprechend $1,5 \cdot 10^{-4}$ und $1,0 \cdot 10^{-4}$ $\text{Mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Abb. 1, Kurve 3).

Trotzdem wählten wir aber das Verhältnis 1:1, wobei in dem Misch-Reaktor eine größere Oxydationstiefe erreicht wurde. Weiterhin ist dieses Verhältnis das günstigste, wenn Bromzusätze verwendet werden.

Die katalytische Wirkung von Kobaltacetylacetonat, Kobaltacetat $[\text{Co}(\text{AcO})_2]$ sowie von einer Mischung aus Kobalt- und Manganacetat $[\text{Mn}(\text{AcO})_2]$ auf die Sauerstoffaufnahme wurde verfolgt. Der erstgenannte Katalysator weist eine hohe Aktivität auf; da er noch nicht eingehend untersucht worden ist, wurde die minimale Konzentration ermittelt, in welcher er den Oxydationsprozeß noch beschleunigt. Es wurde festgestellt, daß bei Konzentrationen von etwa 0,01—0,5% die Oxydation fast ohne Induktionsperiode abläuft. Bei nachfolgender Konzentrationszunahme wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme nicht mehr erhöht (Abb. 1, Kurve 2). Für die weiteren Versuche wurde deshalb eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l CoAcac verwendet.

Die Kobalt- bzw. Mangansalze der Pyridincarbonsäuren zeigen bei der Oxydation von p-Xylol, 1,3,5-Trimethylbenzol und Kumol¹⁰ eine katalytische Aktivität, welche beim Kobaltpicolinat am stärksten ausgeprägt ist. Auch in unserem Fall wurden diese als Katalysatoren untersucht, wobei ein bemerkenswerter Effekt beobachtet wurde. Alle sechs Katalysatoren weisen in den ersten Minuten der Oxydation Aktivität auf, wonach das System aufhört Sauerstoff aufzunehmen. Dieses Verhalten ist vermutlich durch die Wechselwirkung zwischen Katalysatoren und Medium bedingt, durch welche die Katalysatoren desaktiviert werden.

Bromidzusätze beschleunigen im wesentlichen die Kohlenwasserstoffoxydation und führen sie selektiv bis zu Säuren. Zunächst verfolgten wir den Einfluß von NaBr bei der Oxydation von 1,2,4-Trimethylbenzol mit CoAcac , wobei zugleich auch der Einfluß des Verhältnisses Kohlenwasserstoff/Medium untersucht wurde (Abb. 2). Bei $Pk: \text{AcOH} = 1:1$ und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l $\text{CoAcac} + 7,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l NaBr (eine optimale NaBr-Konzentration^{8a)} ist die Sauerstoffaufnahme am höchsten und der Prozeß läuft ohne Induktionsperiode ab. Deswegen arbeiteten wir bei den weiteren Versuchen mit diesem Verhältnis. Auch die Wirkung der Promotoren NH_4Br , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ wurde geprüft. Einen besonders günstigen Effekt zeigte $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ (Abb. 3). In seiner Anwesenheit verläuft die Oxydation mit großer Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme. Für $12 \cdot 10^2$ s ist die Sauerstoffmenge bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ gleich $25 \cdot 10^{-5}$ mol, während sie bei NaBr $20,4 \cdot 10^{-5}$ Mol O_2 für je 1 ml Kohlenwasserstoff beträgt, bei NH_4Br — $19,6 \cdot 10^{-5}$ Mol O_2 .

Es wurde festgestellt, daß bei Verwendung anorganischer Bromide ein Teil des Broms mit dem Kohlenwasserstoff reagiert und in Form von

organisch gebundenem Brom wieder beschleunigend auf den Prozeß einwirkt^{8a}. Dementsprechend wurden in der vorliegenden Untersuchung auch organische Bromverbindungen als Promotoren verwendet.

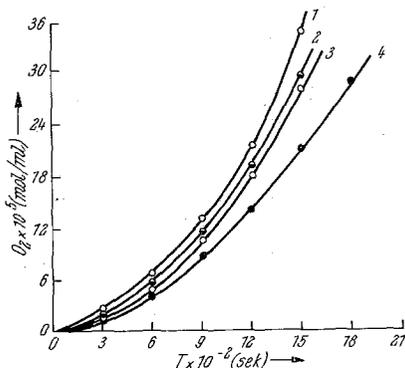


Abb. 2. Einfluß des Verhältnisses Kohlenwasserstoff/Medium, in Anwesenheit von NaBr ($2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) und CoAcac: 1. *Pk*: $\text{CH}_3\text{COOH} = 62,4 : 37,6$ Mol; 2. *Pk*: $\text{CH}_3\text{COOH} = 45,7 : 54,3$ Mol; 3. in Abwesenheit von CH_3COOH ; 4. *Pk*: $\text{CH}_3\text{COOH} = 35,9 : 64,1$ Mol

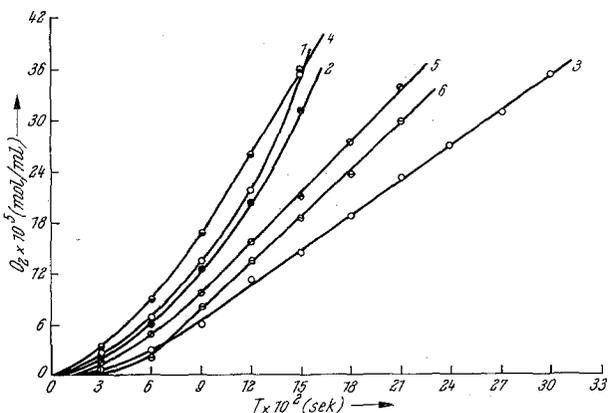


Abb. 3. Einfluß der Bromverbindungen auf die Sauerstoffaufnahme, in Anwesenheit von CH_3COOH und Chloressigsäure sowie CoAcac: 1. NaBr; 2. NH_4Br ; 3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; 4. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$; 5. NaBr + CCl_3COOH ; 6. NaBr + CH_2ClCOOH

Die Wirkung der Bromzusätze kann durch folgenden Mechanismus ausgedrückt werden:



Nach der modernen Auffassung wird der Wirkungsmechanismus der Metalle mit variabler Wertigkeit durch eine koordinative Wechselwirkung zwischen gepaarten Elektronen im Ligand und in freien Orbitalen des Metallions erklärt¹¹. In unserem Fall erscheinen als Liganden die Bromidionen. Es ist sehr wichtig zu bemerken, daß beim Benutzen von *CoAcac* das Komplexion Co^{+3} beständiger ist¹² als Co^{+2} und gleich mit dem Kohlenwasserstoff reagiert, um freie Radikale nach der oben angeführten Gleichung zu bilden.

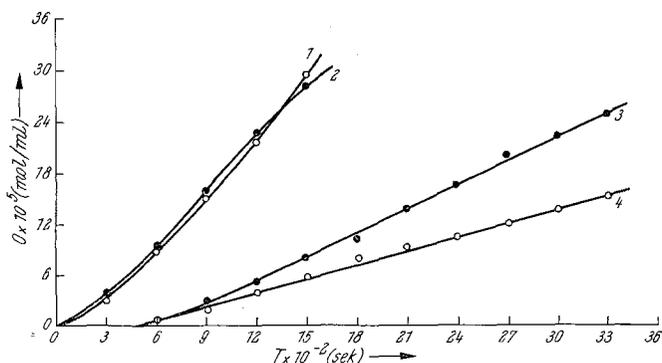


Abb. 4. Einfluß der Bromzusätze auf die Sauerstoffaufnahme in Anwesenheit von gemischtem Katalysator in essigsäurem Medium [$\text{Co}(\text{AcO})_2$ und $\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l]: 1. $\text{Co}(\text{AcO})_2 + \text{Mn}(\text{AcO})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ (0,12 Mol/l); 2. $\text{Co}(\text{AcO})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$; 3. $\text{Co}(\text{AcO})_2$; 4. $\text{Co}(\text{AcO})_2 + \text{Mn}(\text{AcO})_2$

In letzter Zeit wurde auch der Einfluß der Mono- bzw. Trichloressigsäure beschrieben, welche als Prozeß-beschleunigende Zusätze Verwendung finden¹³. Beim Benutzen von *CoAcac* mit NaBr als Promotor wurden 0,95 Mol/l ClCH_2COOH und 0,42 Mol/l CCl_3COOH zugesetzt (Abb. 3). Tatsächlich wird ein gewisser Effekt beobachtet; wenn dieser aber mit dem Effekt von *CoAcac* + $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ verglichen wird, ersieht man, daß er verhältnismäßig klein ist: für $12 \cdot 10^2$ s ist die aufgenommene Sauerstoffmenge $13,5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $15,6 \cdot 10^{-5}$ Mol O_2 . Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Beim Benutzen von gemischtem Katalysator $\text{Co}(\text{AcO})_2\text{Mn}(\text{AcO})_2$ wurde kein wesentlicher Effekt auf die Sauerstoffaufnahme nachgewiesen (Abb. 4, Kurve 4). In Anwesenheit einer Bromverbindung wurde der Prozeß bedeutend beschleunigt (Kurve 1). Jedoch ist dieser Effekt mit dem bei $\text{Co}(\text{AcO})_2 + \text{Bromverbindung}$ beobachteten Effekt (Kurve 2) kommensurabel.

Nach der Arrheniusschen Gleichung wurde die Aktivierungsenergie bei der *Pk*-Oxydation in essigsäurem Medium im Temperaturbereich von 80–105 °C in Anwesenheit von *CoAcac* zu $63 \cdot 10^3$ J/Mol ermittelt.

Experimenteller Teil

Der Prozeßablauf wurde an einer standardisierten gasometrischen Apparatur verfolgt, welche mit Registriereinrichtung versehen war, wobei die aufgenommene Sauerstoffmenge gemessen wurde. Die Temperatur des Reaktionsgefäßes (Ölbad) wurde auf $\pm 0,2$ °C konstant gehalten. Alle Versuche wurden bei Sauerstoffdruck von 760 Torr vorgenommen. Das zu der Oxydation verwendete 1,2,4-Trimethylbenzol besaß eine Reinheit von 98,0% (Firma „Fluka“); die Essigsäure (Firma „Koch Light“) und das Essigsäureanhydrid waren analysenrein.

Literatur

- ¹ Chem. Engng. News **44**, 43, 39 (1966); *W. P. Finelonov, W. D. Kisslov, E. N. Terehin, W. L. Kasansski, E. A. Anatesewitsch und A. P. Koslovzew*, Neftepererab. i neftehim. **7**, 24 (1969).
- ² *W. W. Korschak und E. S. Krongaus*, Uspehi himii **33**, 1409 (1964); Chem. Abstr. **62**, 9237 b (1965).
- ³ *F. Eisner und R. S. Taylor*, Paint and Varnish **49** [3], 54 (1959); Chem. Abstr. **53**, 10798 (1959).
- ⁴ US-Pat. 3 063 669 (1962); Chem. Abstr. **58**, 8983 (1963).
- ⁵ *A. J. Katschurina, K. W. Prokofiev, W. J. Kasanski und A. G. Trupanova*, Neftehimija **5**, 880 (1965); Chem. Abstr. **64**, 8071 c (1966).
- ⁶ *W. D. Schein, G. S. Mironov und M. I. Farberov*, J. Prikl. Him. **11** [3], 2006 (1967).
- ⁷ Brit. Pat. 807 091 (1958); Chem. Abstr. **53**, 10133 (1959); US-Pat. 3 261 846 (1961); Franz. Pat. 1 556 414 (1968); Ref. J. Him. 3H208 (1970).
- ⁸ a) *I. W. Sacharov und W. M. Muratov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **196** [5], 1125 (1971). b) *A. G. Digurov, J. W. Nastjukova und A. N. Lebedev*, Neftehimija **8**, 573 (1968). c) *K. Sahota, J. Kamiya und N. Ota*, Bull. Chem. Soc. Japan **4**, 641 (1968). d) *E. L. Stisskin, A. W. Bondarenko und M. I. Farberov*, Neftehimija **3**, 404 (1968); Chem. Abstr. **69**, 106 138 r (1968).
- ⁹ *N. M. Emanuel und E. T. Denissov*, Okisslenie uglewododorodow w zhidkoi phase, S. 33. Moskau: Nauka. 1965.
- ¹⁰ *A. D. Stefanova, D. I. Dimitrov und L. K. Jankov*, J. Prikl. Him. **2**, 338 (1972); *A. D. Stefanova, D. I. Dimitrov und L. K. Jankov*, Mh. Chem. **103**, 1011 (1972); *D. I. Dimitrov, Z. L. Raltschewski und A. D. Stefanova*, Mh. Chem. **104**, 288 (1973).
- ¹¹ *M. I. Siling und A. I. Gelbstein*, Uspehi himii **38**, 479 (1969).
- ¹² *N. N. Zheligovskaja und I. P. Tschernajae*, Himija kompleksnich soedinenii. Moskau: Wisschajja shkola. 1966.
- ¹³ *N. G. Digurov, W. A. Sedjarov, N. N. Lebedev, S. W. Ssmirnov und W. W. Ssutschkov*, Neftehimija **6**, 870 (1970); Chem. Abstr. **74**, 87 151 z (1971).