POPIS OBJAVU
K DIPLOMU Č. 61

Prihlásené: 14 11 85 /PO 70-85/
Právo prednosti od 09 09 72 pre bod 1 /Sym. on Olefines Production, Bratislava 4.-9.9.72, Oxidation of Methylatet Benzenes to Benzene Carboxylic Acids/,
od 15 09 78 pre bod 2 /čs. autorské osvědčení č. 190 932/
Udelené: 05.12 91
Vydané:
MDT 542.943.7

Autori objavu: HRONEC MILAN doc. ing. DrSc., BRATISLAVA
VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

Názov objavu: Aktivačný vplyv dusíkatých zlúčenín na bromokovové katalyzátory používané pre oxidáciu alkylaromatických zlúčenín

Predmet objavu:

1. Jav spočívajúci v tom, že prídavok dusíkatých zlúčenín typu nesubstituovaných alebo substituovaných alifatických, alicyklických a aromatických amínov a diamínov v rozmedzí koncentrácií 0,05 až 10 mól na mól katalytického systému tvoreného roztokom solí prechodových kovov, obvykle kobaltu, mangánu, céru alebo ich zmesou a organickými alebo anorganickými zlúčeninami brómu v rozpúšťadlách, ktorými sú kyselina octová alebo iné nesubstituované respektíve substituované alifatické monokarboxylové kyseliny, zvyšuje katalytickú aktivitu a selektivitu pri radikálovej oxidácii alkylaromatických zlúčenín molekulovým kyslíkom v kvapalnej fáze.

2. Jav podľa bodu 1 spočívajúci v tom, že rozpúšťadlom sú taveniny aromatických monokarboxylových kyselín, ich estery, chlórované aromatické uhlovodíky, voda, alebo rozpúšťadlom je samotný oxidovaný substrát.

Je dobre známe, že oxidácia alkylaromatických zlúčenín molekulovým kyslíkom prebiehajúca v kvapalnej fáze je urýchľovaná soľami alebo komplexami kovov. Mechanizmus pôsobenia kovových katalyzátorov v oxidačných procesoch nie je jednotný, avšak sa predpokladá, že kovový katalyzátor sa zúčastňuje buď na priamej reakcii s organickou zlúčeninou alebo na reakcii s hydroperoxidmi, peroxykyselinami, peroxyzlúčeninami a ďalšími radikálovými medziproduktami, alebo spôsobuje aktiváciu molekulového kyslíka. Najbežnejšími katalyzátormi sú soli alebo komplexy kobaltu, mangánu, chrómu, céru a niektorých ďalších prechodných kovov a to obvykle vo forme rozpustnej v reakčnom prostredí. Reakčným prostredím je buď samotná oxidovaná zlúčenina alebo jej roztok v oxidačne stálom rozpúšťadle, napríklad chlórovanom uhľovodíku, prípadne rozpúšťadlom môže byť aj voda.

Aby sa zvýšila aktivita a selektivita kovových katalyzátorov, do reakčného systému sa často pridávajú aktivačne pôsobiace prísady alebo ako katalyzátor sa používa zmes dvoch alebo viacerých kovov v určitom vzájomnom pomere. Tak napríklad na oxidáciu alkylaromatických uhľovodíkov na odpovedajúce aromatické karboxylové kyseliny, ktoré sa s výnimkou procesu DMT, kde rozpúšťadlom je metylester p-toluylovej kyseliny, uskutočňuje v roztokoch nižších alifatických monokarboxylových kyselín, s výhodou kyseliny octovej, rozpúšťajúcich tak oxidovaný uhľovodík ako aj kyslíkaté reakčné produkty a medziprodukty, sa ako katalyzátory používajú soli kobaltu, respektíve v zmesi s mangánom, zirkóniom, prípadne aj ďalšími kovmi /Y. Ichikawa, U.S. Patent 3 299 125; M.L.Welch, Fr. Patent 1 555 120; B.J. Barone, L.P. Croce, Fr. Patent 1 544 331/. Účinok takýchto kovových katalyzátorov je možné ešte zvýšiť prídavkom aldehydov /B. Thompson, S.D. Neely U.S. Patent 3 240 803/, metyl etyl ketónu /A.E. Ardis, F.L. Nasti, A.A. Vaitekunas, U.S. Patent 3 036 122/ alebo zlúčenín brómu /A. Saffer, R.S. Barker, U.S. Patent 2 833 816; A. S. Hay, H.S.

Blanchard, Can. J. Chem., 43, 1305 /1965//. Najväčší aktivačný účinok na kovové katalyzátory majú však organické alebo anorganické zlúčeniny brómu. Na báze tohto vysoko aktívneho katalytického systému tvoreného roztokom solí prechodných kovov alebo ich zmesou, napríklad kobaltom, mangánom, cérom a pod. a zlúčeninami brómu v rozpúšťadle kyseline octovej je založený priemyselný proces oxidácie toluénu, jeho chlór- a nitro-derivátov, izomérov xylénov, pseudokuménu a niektorých ďalších organických zlúčenín na odpovedajúce karboxylové až polykarboxylové kyseliny /P.H. Towle, R.M. Baldwin, Hdrocarbon Processing, 43, No 11, 149 /1964/. Tým, že reakcia prebieha pri vyšších teplotách, obvykle okolo 200 °C, je veľmi pravdepodobné a experimentálne údaje to aj potvrdzujú, že reakcia prebieha mechanizmom voľných radikálov, v ktorom bromidové radikály atakujú alkylaromatický substrát /H.D. Holtz, J. Org. Chem., 37, 2069 /1972/; V.N. Alexandrov a iní, Neftechimija 12, 558 /1972/.

Podstata objavu spočíva v tom, že dusíkaté zlúčeniny, z ktorých mnohé pôsobia aj ako inhibítory radikálových reakcií, nevplývajú na proces oxidácie alkylovaných aromatických zlúčenín retardačne, ale naopak, podstatne zvyšujú aktivitu a selektivitu katalytického systému tvoreného roztokom solí prechodných kovov, obvykle kobaltu,mangánu, céru alebo ich zmesou a organických alebo anorganických zlúčenín brómu v rozpúšťadlách, ktorými sú kyselina octová alebo iné nesubstituované alebo substituované alifatické monokarboxylové kyseliny /M. Hronec, J. Baxa AO 155 330, prihlásené 30. 11. 1970; M. Hronec, V. Veselý AO 164 329, prihlásené 17. 11. 1971; M. Hronec, V. Veselý, F. Kollárik AO 157 932, prihlásené 12. 1. 1972; M. Hronec, V. Veselý AO 176 495, prihlásené 15. 3. 1974; M. Hronec, V. Veselý, Symp. in Olefins Production, Bratislava 4.-9. sept. 1972,Paper No 30/ aromatické monokarboxylové kyseliny alebo ich estery /M. Hronec, V. Veselý, AO 190 932, prihlásené 4. 5. 1977/ chlórované aromatické uhľovodíky alebo rozpúšťadlom je samotný oxidovaný substrát. Tento pozorovaný jav sa prejavuje

aj pri oxidácii aromatických uhľovodíkov v dvojfázových systémoch, kde druhou kvapalnou fázou je voda. Totiž v takýchto systémoch sú katalyzátory na báze prechodných kovov a zlúčenín brómu neaktívne na oxidáciu aromatických uhľovodíkov, pričom vysoko aktívnymi sa stávajú až prídavkom vhodných dusíkatých zlúčenín.

Pôsobenie dusíkatých zlúčenín na aktivitu brómkovových katalyzátorov je jav, ktorý je špecifický pre alkylované aromatické zlúčeniny a je závislý od typu a štruktúry dusíkatej zlúčeniny, jej koncentrácie a rozpúšťadla katalytického systému.

Tento jav bol sledovaný na oxidácii alkylaromatických uhľovodíkov, hlavne p-xylénu, mezitylénu, pseudokuménu, etylbenzénu, dietylbenzénu.

V tabuľke 1 je uvedený vplyv typu dusíkatej zlúčeniny na oxidáciu mezitylénu katalyzovanú 1,82 x 10^{-2} mol.dm^{-3} roztokom $CoBr_2.6H_2O$ v kyseline octovej pri 140 °C a 1.0 MPa. Koncentrácia mezitylénu je 1,23 mol.dm^{-3}; dusíkatej zlúčeniny je 3,64.10^{-2} mol.dm^{-3}. Reakcia prebiehala až do samovoľného zastavenia.

V tabuľke 2 je uvedený vplyv rozpúšťadla na oxidáciu p-xylénu katalyzovanú s $CoBr_2.6H_2O$ alebo komplexom $CoBr_2Py_2$. Podmienky reakcie boli nasledovné: 185 °C, 2,0 MPa, prietok vzduchu: 30 $dm^3.h^{-1}$, množstvo katalyzátora 2,15 mmol, množstvo p-xylénu 0,47 mol.

V tabuľke 3 je uvedený vplyv dusíkatých zlúčenín na synergický účinok bromokovových katalyzátorov pri oxidácii alkylaromatických uhľovodíkov s kyslíkom pri tlaku 1,1 MPa v kyseline octovej.

Tabuľka 1

Dusíkatá zlúčenina	Reakčný čas /min/	Výťažok kyseliny trimezínovej /mol % /
bez dusíkatej zlúčeniny	460	51,2
n-hexylamín	265	77,1
tetrametylamónium bromid	375	81,3
monoetanolamín	225	80,6
diizopropanolamín	200	79,6
α-alanín	205	81,4
izo-leucin	300	73,5
l-lyzín	285	53,9
nitrilotrioctová kyselina	200[a]	0
hexametyléndiamín	150	78,6
o-fenyléndiamín	220	2,9
benzylamín	240	80,4
N-benzylanilín	300	70,2
p-nitroanilín	365	51,6
morfolín	275	70,3
pyridín	145	80,0
chinolín	260[b]	53,9
2-brómpyridín	250	76,6
pikolínová kyselina	265[b]	2,1
pyridín N-oxid	200	74,0

[a] oxidácia neprebiehala, [b] oxidácia ešte pokračovala

Tabuľka 2

Rozpúšťadlo /g/	Reakčný čas /min/	Výťažok tereftálovej kyseliny v mol %	
		$CoBr_2 \cdot 6H_2O$	$CoBr_2Py_2$
o-dichlórbenzén /80/[a]	420[b]	0	
	120		60,1
kyselina benzoová /80/[a]	180	84,9	
	125		85,5
metylester kyseliny p-toluylovej /80/[a]	250	52,7[d]	
	220		69,9[d]
voda /20/ + kyselina benzoová /20/	120[b]	0	
	310		38,9
voda /20/ + p-toluylová kyselina /20/	180[b,c]	0	
	290[c]		81,4[d]

[a] 150 °C, 60 $dm^3.h^{-1}$, 0,33 mol p-xylénu;

[b] nedochádzalo k oxidácii;

[c] katalyzátor: 3,3 mmol;

[d] výťažok počítaný len na p-xylén.

Tabuľka 3

Uhľovodík	Katalyzátor	Dusíkatá zlúčenina	Reakčná teplota /°C/	Reakčný čas /min/	Výťažok aromat. kyseliny v mol. %
1,2,4-trimetylbenzén 1,23 mol.dm^{-3}	Co-Mn-Br[a]	-	150	20	53,7[c]
		trietanolamín[b]	150	45	67,6[c]
		pyridín[b]	150	50	85,3[c]
	Co-Ce-Br[d]	-	150	70	60,4[c]
		trietanolamín[e]	140	60	83,9[c]
1-etyl-4-metylbenzén 2,50 mol.dm^{-3}	$CoBr_2.6H_2O$ [f]	-	140	145	26,9[h]
	$CoBr_2Py_2$ [f]	-	140	150	48,3[h]
	$CoBr_2Py_2+MnBr_2Py_2$ [g]	-	140	60	68,3[h]
1,3-dimetylbenzén 2,73 mol.dm^{-3}	$CoBr_2Py_2+MnBr_2Py_2$ [g]	-	140	55	89,6[i]
1,3-dietylbenzén 2.16 mol.dm^{-3}	$CoBr_2Py_2+MnBr_2Py_2$ [g]	-	140	85	49,8[i]

[a] $[Co/OAc/_2.4H_2O] = 3,29.10^{-2}$ mol.dm^{-3} + $[Mn/OAc/_2 . 4H_2O] = 3,65.10^{-3}$ mol.dm^{-3} + $[NaBr] = 9,1.10^{-3}$ mol.dm^{-3}; [b] $7,3.10^{-3}$ mol.dm^{-3}; [c] trimelitová kyselina; [d] ako a ale miesto Mn je $Ce/CO_3/_2.5H_2O$;

[e] $3,65.10^{-2}$ mol.dm^{-3}; [f] $1,82.10^{-2}$ mol.10^{-2}; [g] mólový pomer 1 : 1, celková koncentrácia katalyzátora ako f; [h] tereftálová kyselina; [i] izotfálová kyselina.

Komplexným štúdiom vplyvu rozličných zlúčenín obsahujúcich v molekule aspoň jeden atóm dusíka, hlavne typu nesubstituovaných alebo substituovaných alifatických, alicyklických aromatických amínov a diamínov sa dospelo k záveru, že dusíkaté zlúčeniny v procese oxidácie katalyzovanom soľami kobaltu, respektíve v zmesi s inými prechodnými kovmi a zlúčeninami brómu

a/ vplývajú na tvorbu aktívnejších komplexných katalyzátorov ako dôsledok koordinácie dusíkatých ligandov,

b/ potláčajú heterolytický rozklad prechodne vznikajúcich hydroperoxidov viazaním bromovodíka,

c/ znižujú straty vznikajúceho molekulového brómu tvorbou charge-transfer komplexov s amínmi,

d/ pôsobia ako činidlá fázového prenosu bromidových iónov, alebo aj bromokovových komplexov, v prípade oxidácie vo vodných systémoch.

Vodivostnými, spektroskopickými a kinetickými meraniami sa ukázalo, že v závislosti od reakčného prostredia a mólového pomeru kobaltu ku bromidovým iónom a príslušnej dusíkatej zlúčenine vznikajú rozličné bromokobaltnaté komplexy vyznačujúce sa odlišnými katalytickými účinkami.

V tabuľke 4 je uvedený vplyv bromokobaltnatých komplexov na rýchlosť oxidácie p-xylénu v niektorých rozpúšťadlách. Podmienky experimentu : 120 ^{o}C, 0,5 MPa, Katalyzátor = 1 x 10^{-2} mol.dm^{-3}, p-xylén: rozpúšťadlo = 1 : 1 /obj./.

Tabuľka 4

Katalyzátor	Maximálna rýchlosť oxidácie[a] x 10^3			
	p-xylén	AcOH	o-DCB	p-MT
$CoBr_2.6H_2O$	1,45	0,37	-[b]	0,59
$CoBr_2Py_2$	1,35	1,23	0,66	1,13
$CoBr_2Py_4$	3,58	1,16	1,44	1,41
$CoBr_4/PyH/_2$	3,14	3,05	2,91	2,97
$CoBr_2Lu_2$	3,86	0,58	1,46	0,71
$CoBr_2/i\text{-}Ch/_2$	2,20	1,02	0,70	0,61
$CoBr_2/Py\text{-}O/_3$	0,66	0,99	0,39	0,93
$CoBr_2/PyO/_3$ + + $MnBr_2/Py\text{-}O/_3$ 9 : 1 /mol/	0,42	1,46	0,22	0,24

[a] v mol O_2/ dm^3.s; [b] v priebehu 720 min oxidácia neprebiehala;

AcOH = kyselina octová; o-DCB = o-dichlórbenzén;
p-MT = metylester kyseliny p-toluylovej; Py = pyridín;
Lu = 2,6 - lutidín; i-Ch = izo-chinolín; Py-O = pyridín N-oxid.

Na obrázku 1 je znázornená závislosť výťažku trimezínovej kyseliny od mólového pomeru pyridínu ku kobaltu pri rozličných mólových pomeroch bromidových iónov ku kobaltu. Podmienky experimentu : 140 °C; 1,0 MPa; [mezitylén] = 1,23 mol. $.dm^{-3}$; [Co] = 1,82 x 10^{-2} mol.dm^{-3}. Z hľadiska dosahovaných maximálnych reakčných rýchlostí, najaktívnejšie sú iónové tetraedrické $CoBr_4^{2-}$ a $CoBr_3^-$ komplexy, pričom ich aktivita je málo závislá od polarity a koordinačnej schopnosti použitého rozpúšťadla.

Oxidácia alkylovaných aromatických zlúčenín pri teplotách vyšších ako 100 °C katalyzovaná bromokovovými katalyzátormi alebo bromokovovými komplexami obsahujúcimi dusíkaté ligandy, napríklad bromokobaltnatými, prebieha radikálovým mechanizmom za účasti radikálov brómu. Poukazujú na to výsledky reaktivity uhľovodíkov s primárnou, sekundárnou a terciárnou C-H väzbou v alkyle a pomer reaktivity izopropylovej a metylovej skupiny v p-cyméne. Radikály brómu vznikajú oxidáciou bromidových aniónov s Co/III/ iónom, pričom na základe kinetických meraní sa predpokladá, že reakcia prebieha cez prechodnú tvorbu anión-radikálov brómu. Je známe /G. Scott, Atmospheric oxidation and antioxidants, Elsevier 1965; J. Pospíšil, Antioxidanty, Akademia, 1968/, že mnohé dusíkaté zlúčeniny, obvykle amíny, fungujú v radikálových reakciách ako antioxidanty alebo dezaktivátory kovov. Tým, že dusíkaté zlúčeniny sa koordinujú s kovovým katalyzátorom, dochádza k zmene ich funkcie v procese oxidačnej reakcie, pričom výsledkom je nečakané zvýšenie reaktivity a niekedy aj selektivity bromokovového komplexu.

Odštiepenie vodíkového atómu z alkylovej skupiny oxidovaného substrátu ako iniciačný krok reakcie sa deje účinkom radikálov alebo anión-radikálov brómu

$$RCH_3 + \dot{Br} \text{ alebo } Co/III/\dot{Br}_2^- \longrightarrow RCH_2^{\bullet} + HBr + Co/II/+ \dot{Br}$$

Prechodne vznikajúci bromovodík znovu reaguje s Co/III/ iónom za vzniku radikálov brómu, avšak pravdepodobne podporuje aj heterolytický rozklad hydroperoxidov, o čom svedčí tvorba fenolických zlúčenín, ku ktorej dochádza v procesoch oxidácie alkylaromatických zlúčenín s bromokobaltnatými katalyzátormi. Navyše počas reakcie prebieha aj bimolekulová terminácia bromidových radikálov, pričom vznikajúci molekulový bróm môže iniciovať reakciu atakom alkylovej skupiny. Avšak v oxidačnom procese dochádza aj k jeho stratám a to následkom bromácie aromatického jadra oxidovaného substrátu ako aj jeho hlavných a vedľajších produktov, napríklad fenolov, pričom sčasti sa

stráca aj úletom s oxidujúcim plynom. Zistilo sa, že v počiatočnom štádiu reakcie sa jedným atómom brómu oxiduje v priemere 11 molekúl mezitylénu, ale v prítomnosti trietanolamínu za rovnakých podmienok je to 33 molekúl. Taktiež v prítomnosti dusíkatých zlúčenín sa znižuje koncentrácia voľného HBr preferovaným vznikom príslušného amóniumbromidu, ktorý tiež reaguje s Co/III/ iónmi a tým regeneruje radikály brómu. V prípade, že sa na aktiváciu bromokobaltnatých katalyzátorov používajú amíny, tieto fungujú aj ako lapače molekulového brómu a to tvorbou charge-transfer komplexov, ktoré sú na rozdiel od molekulového brómu schopné reagovať s Co/III/ iónmi a tak znovu regenerovať bromidové radikály.

V dvojfázových systémoch, alkylaromatická zlúčenina - voda, bromokobaltnaté katalyzátory sú obvykle katalyticky neaktívne. K oxidácii substrátu dochádza až v prítomnosti niektorých dusíkatých alebo lipofilných amóniových zlúčenín. V takýchto systémoch uvedené zlúčeniny fungujú ako činidlá fázového prenosu, ktoré prenášajú bromidové ióny, alebo celý bromokovový komplex z vodnej do organickej fázy, v ktorej prebieha vlastná oxidačná reakcia. Činidlo fázového prenosu pôsobí už v katalytických množstvách, pričom oxidantom je molekulový kyslík, čo je podstatnou odlišnosťou od doteraz popísaných procesov katalýzy fázového prenosu.

Pri experimentálnych prácach sa použili aromatické zlúčeniny, rozpúšťadlá a dusíkaté zlúčeniny čistoty p.a., ktoré sa ešte čistili destiláciou alebo kryštalizáciou. Kovové katalyzátory a zlúčeniny brómu boli buď komerčné výrobky čistoty p.a, alebo sa syntetizovali postupmi bežne popísanými v dostupnej literatúre.

Preparatívne oxidačné pokusy sa robili v 250 cm^3 vysokotlakovom reaktore z titánovej ocele opatrenom bezupchávkovým magnetickým miešaním, prívodom oxidačného plynu, chladičom a odlučovačom vody, regulátorom tlaku, kapilárou pre odber vzoriek, regulátorom a snímačom teploty kvapaliny v reaktore. Ohrev reaktora sa zabezpečoval pomocou dvoch odklápacích elektricky vyhrie-

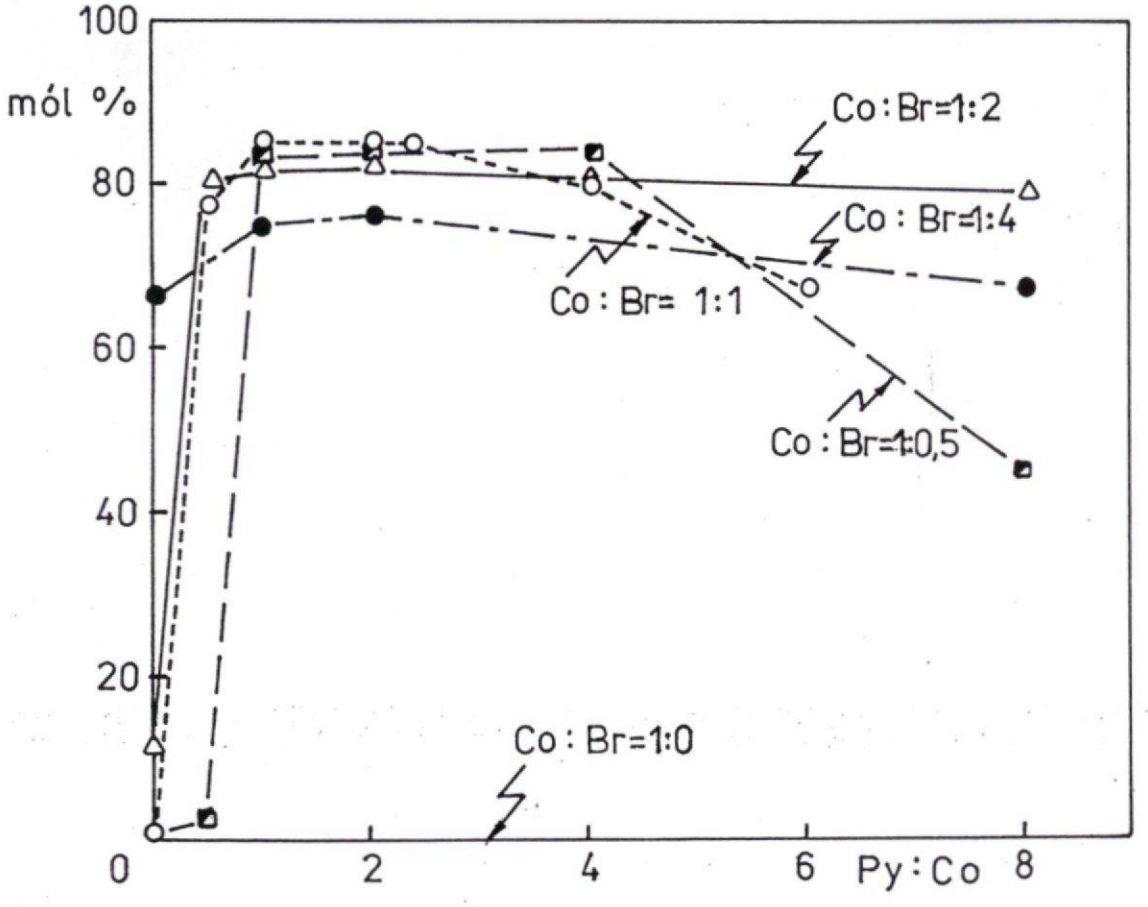
vaných blokov. Odplyn z reaktora sa viedol cez rotameter a elektrické chladiče plynu do kontinuálne pracujúcich analyzátorov kyslíka /Permolyt 2, Junkalor Dessau, NDR/ a oxidu uhličitého /Infralyt 4, Junkalor Dessau, NDR/. Otáčky miešania sa volili také, aby reakcia nebola ovplyvňovaná transportom kyslíka; obvykle boli otáčky 2 200 až 2 500 ot.min^{-1}.

Kinetické merania sa robili v 50 cm^3 nerezovom tlakovom reaktore zvnútra chránenom sklenenou vložkou, ktorý bol spojený pomocou ohybnej kapiláry so zariadením umožňujúcim merať spotrebu kyslíka pri konštantnom tlaku. Reaktor bol umiestnený v olejovom kúpeli termostatu a trepaný pomocou vibrátora. Rýchlosti oxidácie sa určovali zo závislosti množstva spotrebovaného kyslíka od času pri takej intenzite trepania, pri ktorej rýchlosť nie je ovplyvňovaná difúziou kyslíka.

Analýza kvapalných alebo tuhých oxidačných produktov, alebo po ich premene na prchavejšie metylestery s diazometánom, sa robila pomocou plynovej chromatografie /Hewlett Packard 5830 A/ a ich identifikácia kombináciou GC/MS /Variant MAT GNOM Spectrometer/ alebo ^{1}H, resp. ^{13}C NMR spektrometrie /Jeol FX 100/.

Zistená skutočnosť, že určité dusíkaté látky zvyšujú aktivitu a selektivitu bromokovových katalyzátorov má okrem teoretického významu i značný praktický význam. Umožňuje prípravu aromatických karboxylových alebo polykarboxylových kyselín, alebo aldehydov v iných, lacnejších, alebo menej korozívnych rozpúšťadlách alebo s nižšími koncentráciami bromidových zlúčenín, čím sa znižujú straty drahého brómu.

Po 70 - 85


100
mól %
80
60
40
20
0
2
4
6
Py : Co
8
Co : Br=1:2
Co : Br=1:4
Co : Br= 1:1
Co : Br=1:0,5
Co : Br=1:0

~~Obr. 1~~