

MASTER

De oxidatie van aromatische carbonzuren

Bartels, M.L.P.

Award date:
1964

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

DE OXIDATIE VAN AROMATISCHE CARBONZUREN

door

M.L.P. Bartels

Afstudeerverslag

26-8-1964

Inhoudsopgave.	pag.
1. Doel van het onderzoek.	1
2. Korte samenvatting.	1
2.1. Uitvoering.	1
2.2. Resultaten.	1
3. Inleiding.	2
3.1.1. De autooxidatie.	3
3.1.2. De katalytische oxidatie.	4
3.2.1. De gasfase oxidatie.	5
3.2.2. De vloeistoffase oxidatie.	5
3.3. Een overzicht van de fenolprocessen.	6
3.4. De toepassingen van resorcinol.	7
4. De oxidatie van alkylbenzeen.	8
4.1. De oxidatie van toluen tot benzoëzuur.	8
4.2. De oxidatie van benzoëzuur tot fenol.	8
4.2.1. Het reaktiemechanisme.	8
4.2.2. De apparatuur.	10
4.2.3. De uitvoering.	11
4.2.4. De verwerking van het reaktiemengsel.	11
4.2.5. De analyse van het fenol.	12
4.2.6. Resultaten.	13
5. De oxidatie van dialkylbenzeen,	14
5.1. De oxidatie van m-xyleen tot isophtaalzuur.	14
5.2. De oxidatie van isophtaalzuur tot resorcinol.	14
5.2.1. Het reaktiemechanisme.	14
5.2.2. De apparatuur.	14
5.2.3. De analyses.	14
5.2.4. De uitvoering en de resultaten.	15
6. Conclusies.	17
7. Tabellen.	18
8. Litteratuur.	22

TECHNISCHE HOOGESCHOOL EINDHOVEN
LABORATORIUM VOOR CHEMISCHE TECHNOLOGIE

De oxidatie van aromatische carbonzuren.

Afstudeerverslag
26-8-1964

M.L.P. Bartels
Veldstraat 51, Baarlo.

1. Doel van het onderzoek.

Het gedane onderzoek had tot doel, analoog aan het Dow-proces voor de bereiding van fenol uit benzoëzuur, een homogeen katalytische oxidatie in de vloeistoffase met koper als katalysator bij 1 atm. en ca. 250°C, de oxidatie van dicarbonzuur tot difenol, met name van isophtaalzuur tot resorcinol, te verwezenlijken.

Duur van het onderzoek.

September 1963 tot September 1964

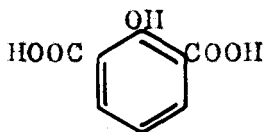
2. Korte samenvatting.

2.1. Uitvoering.

De oxidatie werd uitgevoerd in een tankreaktor, met lucht als oxidator en Cu als katalysator. Het te oxideren zuur werd met de overige reaktiecomponenten in oplossing gebracht. Het als tussenfase ontstane complex werd met stoom gehydrolyseerd, terwijl het ontstane produkt continu met stoom werd afgedestilleerd.

2.2. Resultaten.

De oxidatie van isophtaalzuur (opgelost in diethylisophtalaat) leverde onder vermelde omstandigheden in plaats van het verwachte resorcinol slechts fenol, hetgeen verklaard kan worden door een snelle decarboxylering van het intermediair ontstane:

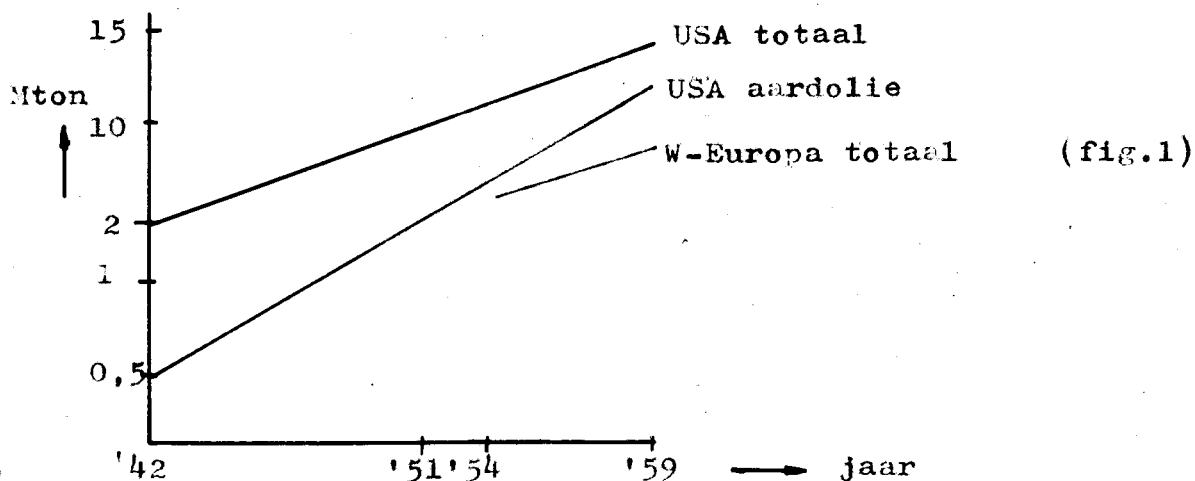


De oxidatie in chinoline milieu leverde geen produkt, hetgeen waarschijnlijk te wijten is aan een ontstane binding tussen het chinoline en het koper.

3. Inleiding.

Dat de oxidatieprocessen in de chemische industrie de laatste jaren erg belangrijk geworden zijn, is het gevolg van een tweetal feiten:

1. De uitgangsstoffen voor deze processen, de koolwaterstoffen, zijn door de ontwikkelingen in de petrochemie in grote hoeveelheden tegen lage prijzen voorhanden. (fig.1)



2. Door de grote ontwikkeling van de chemische technologie zijn de werkwijzen aan merkkelijk verbeterd.

Tengevolge van de reeds gedane onderzoeken op het gebied van de oxidatiereacties heeft men een duidelijk beeld van het verloop, hoewel sommige punten nog omstrede zijn.

Twee grote indelingen kunnen gemaakt worden:

1. De autooxidatie.
2. De katalytische oxidatie, onder te verdelen in :
 - a. De homogene katalyse
 - b. De heterogene katalyse.

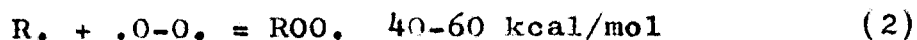
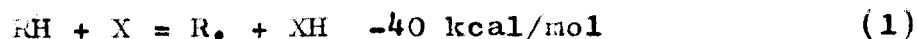
De autooxidatie en de homogeen katalytische oxidatie verlopen meestal in de vloeistoffase, terwijl de oxidatie bij de heterogene katalyse meestal in de gasfase plaatsvindt.

Zuurstof is zeer reaktief en reageert als een biradicaal .O-O.

Door de grote reaktiviteit ontstaan er meestal naast het gewenste hoofdprodukt vele bijprodukten, hoewel dit mede afhangt van de reactieomstandigheden. Zo geeft oxidatie in de vloeistoffase betere resultaten dan die in de gasfase, doordat onder mildere omstandigheden wordt gewerkt.

3.1.1. De autooxidatie.

De autooxidatie verloopt via het algemene schema van een radicaalkettingmechanisme.

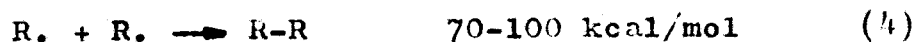


Het bij reactie (2) ontstane peroxide radicaal kan op verschillende wijzen verder reageren 1)

Hydroperoxide is het eerste tussenprodukt:

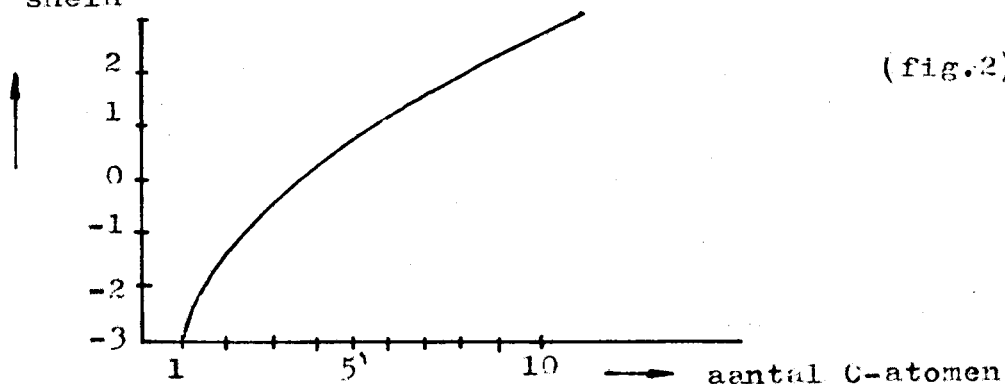


De kettingreactie stopt, wanneer een stabiel produkt ontstaat, bijv:



De oxidatiesnelheid bij n-paraffinen neemt met een toenemend aantal C-atomen toe. (fig 2)

log rel.
reactie
snelh



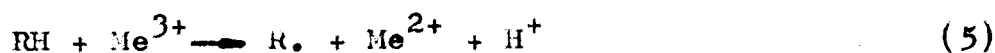
1) zie litt. no 1

Daarnaast worden n-paraffinen sneller geoxideerd dan vertakte tgv een toenemende stabiliteit van het peroxide. Bij primaire en sekundaire koolwaterstoffen ontstaat het peroxide moeilijk, doch dit valt snel uit elkaar en zodoende blijft de kettingreactie op gang. Tertiaire koolwaterstoffen reageren daarentegen snel, maar de peroxiden zijn erg stabiel.

3.1.2. De katalytische oxidatie.

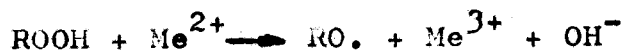
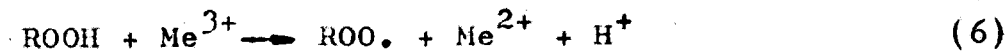
Als katalysatoren worden gebruikt: zouten van meerwaardige metalen als Mn, Co, Fe of radikaalvormers als HBr of $MnBr_2$.

a) De katalysatoren kunnen radicalen vormen volgens:



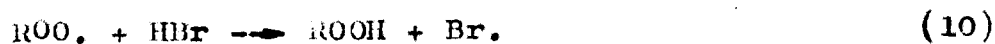
Deze reactie speelt over het algemeen geen grote rol uitgezonderd bij aromaten.

b)

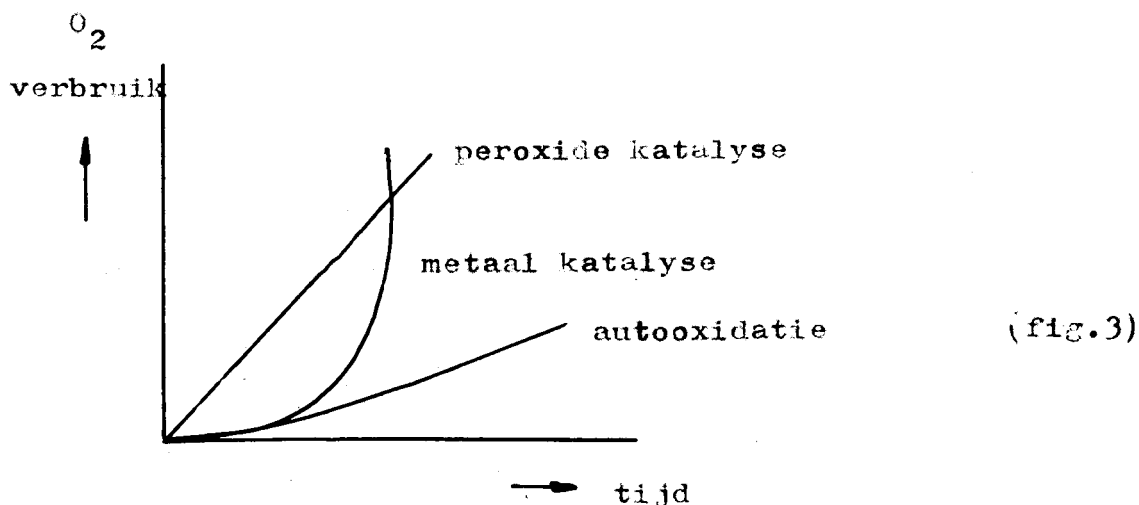


Deze reactie zorgt dus voor de afbraak van het ontstane hydroperoxide, zodat geen explosieve mengsels kunnen ontstaan.

c) Een halogeenvverbinding katalyseert de start van de kettingreactie:



De verschillende typen oxidaties onderscheiden zich in reaktiesnelheid. (fig 3)



3.2.1. De gasfase oxidatie.

De gasfase oxidatie kan zowel met als zonder katalysator geschieden. Meestal echter zal in technisch belangrijke processen een katalysator gebruikt worden, voornamelijk oxiden van meerwaardige metalen. Algemeen geldt voor de gasfase oxidatie het volgende:

De radikaalconcentratie is klein. Dientengevolge zal men om een behoorlijke reaktiesnelheid te krijgen hogere temperaturen moeten aanwenden ($250-500^{\circ}C$)

Hierdoor echter is de specificiteit gering, d.w.z. er worden meestal geen hoge opbrengsten van het gewenste produkt verkregen.

Om een technisch bruikbaar en regelbaar proces te verkrijgen zal het gebruik van katalysatoren nodig zijn. Er is een groot gevaar voor explosies.

Om de afvoer van de warmte in de hand te houden, stelt men zich vaak tevreden met lage omzettingen. Bij de meeste gasfase oxidaties is voor de temperatuurregeling een zeer kostbare apparatuur nodig.

3.2.2. De vloeistoffase oxidatie.

Tegenover de gasfase oxidatie staat de vloeistoffase oxidatie. In het algemeen zijn de omstandigheden bij deze reakties veel gunstiger.

Zo is de radikaalkoncentratie hoog, waardoor er een grote reaktiesnelheid is bij relatief lage temperatuur. Deze lage temperaturen (100-250°C) bevorderen de uniformiteit van het produkt.

De selektiviteit is erg groot door het gebruik van verdunningsmiddelen. (vetzuren met een klein aantal C- atomen)

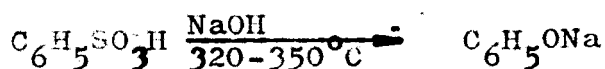
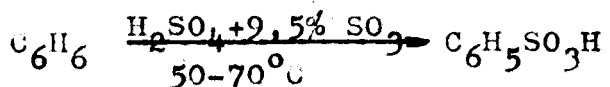
Het is technisch niet moeilijk de afvoer van reaktiewarmten te regelen. Dit geschiedt meestal door de verdamping van het oplosmiddel. Dit is de ideale temperatuurregeling.

Het is gemakkelijk buiten de explosiegrenzen te blijven, omdat men in een vet mengsel kan werken.

Nauw verwant aan de oxidatie in de vloeistoffase is die in emulsies. Hierbij zijn de reaktiekondities nog milder, terwijl toch een grote reaktiesnelheid verkregen wordt. Een voorbeeld van deze processen in emulsies is de oxidatie van cumeen tot fenol en aceton.

3.3. Een overzicht van de bestaande fenolprocessen.

Gedurende de eerste wereldoorlog werd het benodigde fenol voor de bereiding van pikrinezuur verkregen uit benzeen via resp. een sulfonering en een verzeping.

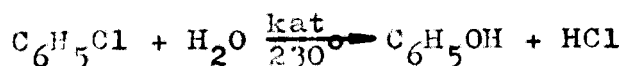
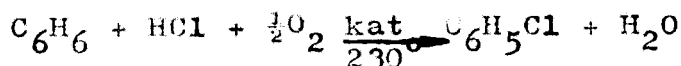


In een gasfase proces, geïntroduceerd in 1923, voor de bereiding van synthetisch fenol toegepast in fenolformaldehyde plastics, werd een proces ontwikkeld, waarbij de sulfonering geschiedde met H_2SO_4 bij 170-180°C.

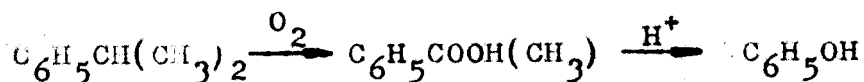
Bij een nieuw proces gebracht door Dow Chem. Comp. in 1928 wordt gebruik gemaakt van chloorbenzeen, dat gehydrolyseerd wordt met verdunde loog bij hoge temperatuur en onder hoge druk. De hydrolyse geschiedt kontinu, waarbij de reaktanten in een pijpsysteem worden gebracht.

Een ongewenste nevenreactie levert difenyloxide, waardoor de efficiency van het proces achteruitgaat.

Bij het duitse Raschig-proces wordt benzeen via chloorbenzeen omgezet in fenol bij atmosferische druk met O_2 .

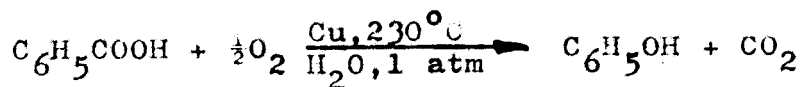


Een meer recent proces maakt gebruik van cumeen, verkregen uit een Friedel-Crafts alkylation van benzeen met propyleen.



Hierbij ontstaat aceton als een nevenprodukt.

In het recente proces van Dow Chem. wordt benzeëzuur geoxideerd met lucht, waarbij Cu^{++} als katalysator optreedt. Het ontstane tussenprodukt wordt gehydrolyseerd met stoom waarbij fenol en CO_2 ontstaan. De reactie verloopt onder atmosferische druk bij ca $230^\circ C$.



Alle processen met uitzondering van het laatstgenoemde verlopen in twee trappen. Het Dow-fenolproces verloopt in een fase waardoor het mede door de gunstige reactie-kondities en opbrengsten (tot 100%) het meest aantrekkelijke is.

3.4. De toepassingen van resorcinol.

De toepassingen van resorcinol zijn legio. Volstaan wordt met enkele te noemen: Resorcinol wordt gebruikt voor: de bereiding van kleurstoffen, geneeskundige doeleinden, als reagens in de analytische chemie, bij de celluloid fabricage, voor de bereiding van 2,4,6,-trinitroresorcinol, in looistoffen, in kleefstoffen in harsen en rubbers en in pharmaceutische preparaten.

4. De oxidatie van alkylbenzeen.

4.1. De oxidatie van toluen tot benzoëzuur. 2)

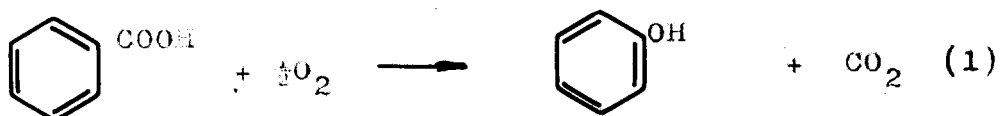
Deze oxidatie geschiedt bij homogene katalyse door Co zouten, meestal het naphtenaat met broombenzeen of benzaldehyde als initiator. Bij temperaturen van 140° en 200°C en drukken van 1,5-8 atm levert dit opbrengsten aan benzoëzuur tot 50% (mol %) berekend op het ingebrachte toluen. Het mechanisme van de reactie is geheel als vermeld onder 3.1.2.

4.2. De oxidatie van benzoëzuur tot fenol.

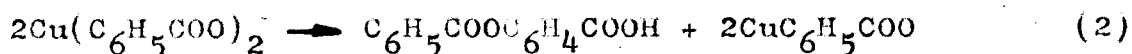
Na jarenlange arbeid is door de California Research Co. en door Dow Chem. Comp. een nieuwe eenvoudige fenol-synthese opgezet. Deze synthese vindt plaats bij een temperatuur van ca. 250°C en atmosferische druk met Cu als katalysator, Mg als promotor en met lucht als oxidans in aanwezigheid van stoom.

4.2.1. Het reaktiemechanisme. 3), 4)

De over-all reactie kan weergegeven worden door:

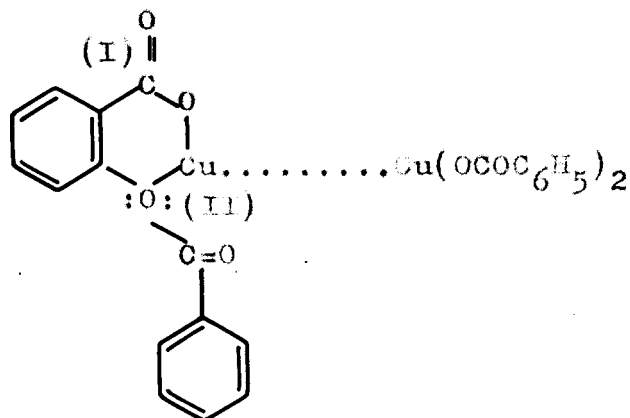


Het volgende mechanisme wordt aangenomen:

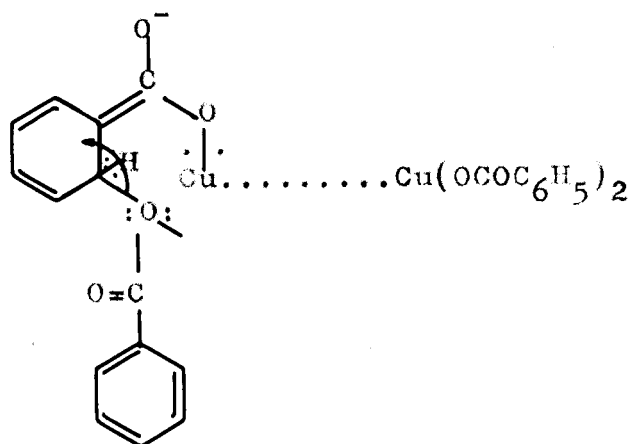


waarbij het tweewaardige Cu^{++} is omgezet in het éénwaardige, hetgeen inderdaad bevestigd werd door Kaeding c.s. daar het groene Cu^{++} van kleur veranderde tot het witte Cu^+ . Het ontstaan van het complex in reactie (2) wordt als volgt gezien:

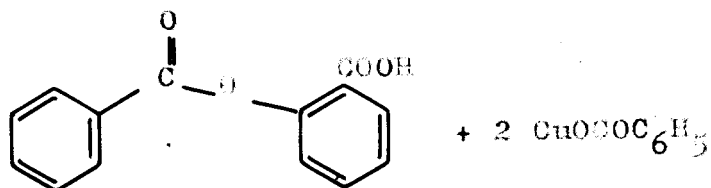
Het Cu-benzoaat bestaat als een dimeer. Door de elektronen-
zuigende werking van de =C=O groep (I) wordt op de ortho-
plaats een elektronentekort teweeg gebracht, dat aangevuld
wordt door de vrije elektronen van het O-atoom. (II)



Nu ontstaat:

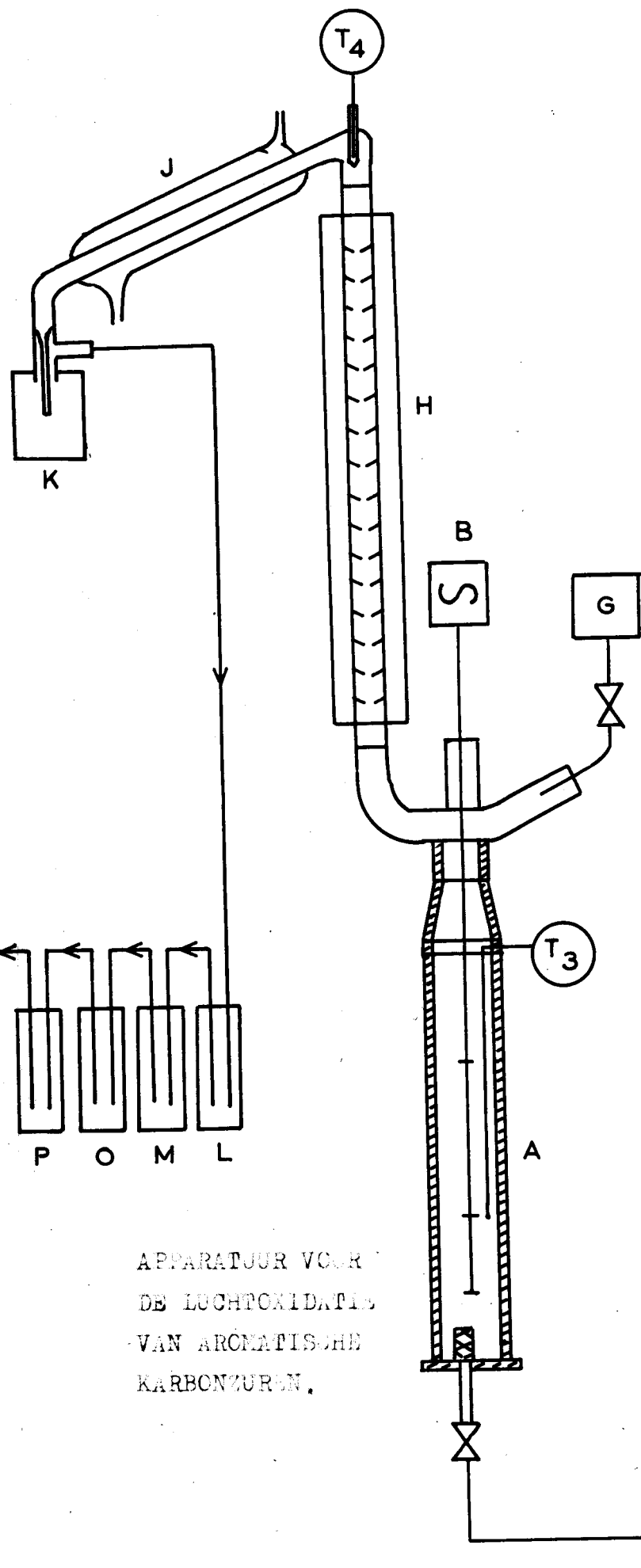


en verder:



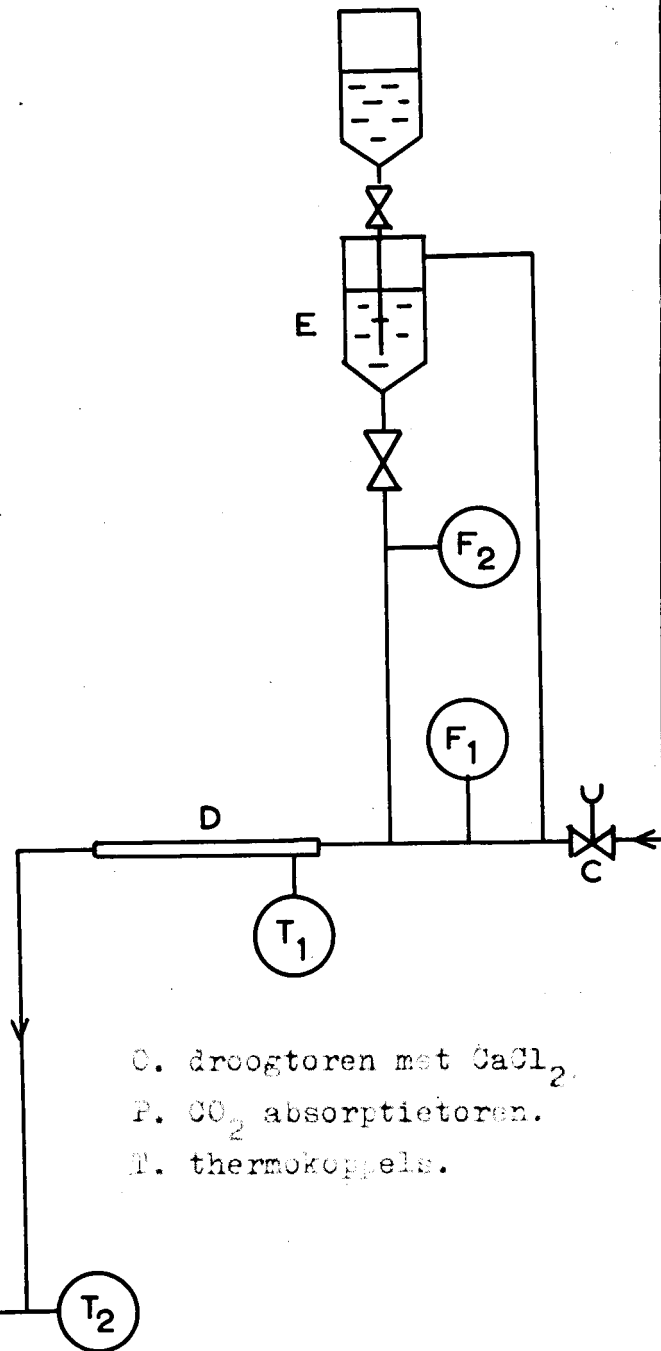
Vervolgens wordt het Cu^+ geregenereerd door lucht in de
oplossing te leiden, hierbij ontstaat weer de groene Cu^{++}
kleur donkerder wordend in intensiteit met toenemende
hoeveelheid lucht.





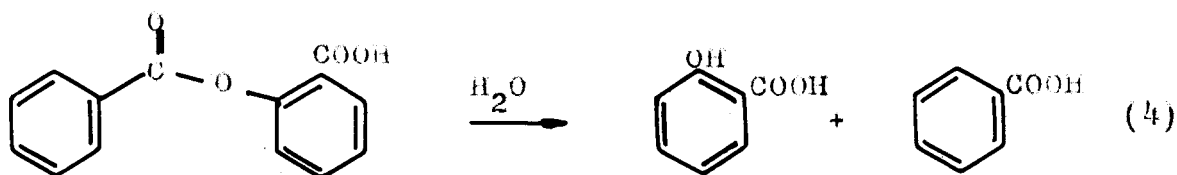
APPARATUUR VOOR
DE LUCHTOXIDATIE
VAN AROMATISCHE
KARBONZUREN.

- A. reaktor.
- B. roermotor.
- C. lucht inlaat.
- D. Stoom generator.
- E. waterreservoir.
- F. flowmeters.
- G. voorraadvat zuur.
- H. destillatiekolom.
- J. waterkoeler.
- K. opvangvat.
- L. koelvat met ijs.
- M. koelvat met droog ijs.

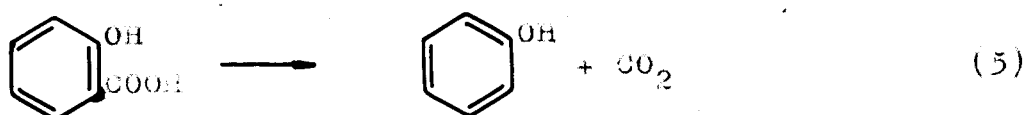


- C. droogtoren met CaCl_2 .
- P. CO_2 absorptietoren.
- T. thermokoppels.

De volgende stap is de hydrolyse van het ontstane complex met stoom:



waarna tenslotte het ontstane salicylzuur zeer snel decarboxyleert:



Uit het bovenstaande mechanisme blijkt, dat de OH-groep ortho tov. de COOH-groep gaat zitten, welk feit door Schoo en Veenland is bewezen met behulp van tracers. 5)

4.2.2. De apparatuur.

Voor de apparatuur zij allereerst verwezen naar bijgaande tekening. De verwarming geschiedde met Cr-Ni weerstandsdraad. De reaktor (A) was een Quickfitbuis van 60 cm lengte en 5 cm diameter. Een lucht-stoom mengsel werd beneden aan de reaktor toegevoerd. Roering geschiedde mbv. een vibromixer. De hoeveelheden toegevoerde lucht werden gemeten met een flow-meter (F_1). Water werd gesuppleerd aan een dmv. een oven verwarmde metalen pijp (D), waar het werd verdampt en gemengd met lucht. De hoeveelheden toegevoerd water werden gemeten met een rotameter (F_2). Het lucht stoom mengsel werd gebracht op een temperatuur boven de reaktietemperatuur ca. 250°C . Vers benzoëzuur werd toegevoegd aan de top van de reaktor uit een verwarmd vat (G). De verschillende verbindingen werden gemaakt met slijpstukken. De in de reaktor ontstane dampen werden gevoed aan een destillatiekolom (H) van 1 m lengte van het type Vigreux. De uit deze kolom komende dampen werden gekoeld en de ontstane vloeistof werd opgevangen bij (K).

Een vloeistof (voornamelijk fenol en water) werd verkregen. De niet gekondenseerde gassen werden achtereenvolgens geleid door ijs, droog ijs, CaCl_2 om het ontstane water, fenol en benzeen te verwijderen en Ascarite om het ontstane CO_2 op te vangen.

4.2.3. De uitvoering.

250 g vast benzoëzuur werden gemengd met 13,6 g MgO en genoeg basisch kopercarbonaat om 0,07 mol Cu(II) -benzoaat te krijgen (7,5 g basisch carbonaat). Het mengsel werd samengesmolten in een bekersglas en langzaam verhit tot 210°C . Gedurende deze verhitting ontweken H_2O en CO_2 waarbij Mg - en Cu -benzoaat gevormd werden. De elektrische verwarming werd aangezet. Nadat de temperatuur in de reaktor gestegen was tot 200°C , werd de gesmolten oplossing in de reaktor gebracht. Het roermechanisme werd aangezet. Nadat de temperatuur tot 230°C gestegen was, werden lucht en water aangezet met resp. hoeveelheden van 0,5 l/min. en 1,0 g/min. Op dit punt was de neiging tot sublimeren van het benzoëzuur groot. Dit werd voorkomen door van te voren enig fenol aan het reaktiemengsel toe te voegen. Fenol en benzoëzuur vormen nl. een laag smeltend mengsel. Het ontstane fenol destilleerde met water continu over en werd in een vat opgevangen. (Fenol is vluchtig met stoom)

4.2.4. De verwerking van het reaktiemengsel. 3)

Een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid mengsel (50 g) werd fijngewreven in een vijzel en gemengd met 300 ml aether in een scheitrechter. De slurry werd geëxtraheerd met 50-75 ml 5%-ig HCl om het Cu -benzoaat te ontleden. De metaalkatalysatoren werden aldus verplaatst naar de waterfase. Een hoeveelheid donkere materie (teer) was aanwezig aan het grensvlak water-aether. Deze werd verwijderd omv. filtratie over een van te voren gewogen gesinterd glasfilter. Het gewicht van de teer werd vervolgens bepaald na droging over P_2O_5 in een vacuum-exsiccator.

De aetherfase werd verdund tot 500 ml. Steeds 100 ml werden geëxtraheerd met twee porties van een oplossing van Na-bicarbonaat, om het benzoëzuur te verwijderen. De gekombineerde bikarbonaat extracten werden aangezuurd met gec. HCl om het benzoëzuur te precipiteren. Na opnieuw extraheren met aether werd deze afgedampt en het gewicht aan benzoëzuur bepaald. Op dezelfde wijze werden de gekombineerde aetherfasen geëxtraheerd met twee porties 5%-ig NaOH om het fenol te verwijderen. Dit werd vervolgens bepaald als onder 4.2.5.

4.2.5. De analyse van het fenol. 6)

De analyse van het fenol geschiedde volgens de bromeringsmethode.



Als een van de posities 2, 4 of 6 is bezet zal het Br gesubstitueerd worden op de nog vrije ortho- of para-plaats. De oplossing van KBr en KBrO_3 wordt gebruikt. Wanneer deze oplossing wordt aangezuurd, komt Br_2 vrij. Het overschot aan Br_2 wordt iodometrisch bepaald.

Reagentia: 0,1 N bromaat-bromide: 2,78 g anhydrisch KBr en 10 g KBrO_3 worden in H_2O opgelost, waarna de oplossing tot 1 liter wordt verdund.

Procedure: Een monster dat 0,02 equivalenten stof bevat wordt opgelost in water, waarna de oplossing wordt verdund tot 1 liter. (Een in H_2O onoplosbaar fenol wordt eerst opgelost in een minimum aan NaOH). 100 ml worden nu in een erlenmeyer met ingeslepen stop gebracht en 50 ml bromaat-bromide reagens worden toegevoegd. Na heftig schudden worden aan de oplossing 5 ml gec. HCl toegevoegd. Nogmaals schudden en de oplossing 15 min. laten staan. Vervolgens worden 2 g KI toegevoegd en het vrijgekomen J_2 wordt getitreerd met 0,1 N thiosulfaat. Een blanco bepaling wordt gedaan aan 50 ml bromaat-bromide oplossing.

ml blanco - ml monster = A

$$\% \text{ fenol} = \frac{AxN \text{ thiosulfaat} \times \text{mol.gew.fenol} \times 1000}{g \text{ monster} \times 2000 \times B}$$

waarbij B is het aantal Br atomen, dat gesubstitueerd is in de te bepalen stof.

Deze methode geldt zowel voor fenol als voor resorcinol.

4.2.6. Resultaten.

Uit tabel 1 blijkt, dat van de verschillende soorten katalysatoren het Cu(II)benzoesaat het meest actief is, om welke reden bij alle experimenten als katalysator Cu(II) gebruikt werd.

De omzettingen bij de oxidatie benzoëzuur --fenol bedroegen bij het gebruik van promotoren tussen de 77 en 100% berekend op de hoeveelheid omgezet benzoëzuur. Enige resultaten verkregen door Kaeding c.s. zijn in tabel 2 weergegeven. 3)

In tabel 3 tenslotte zijn de invloeden van variaties in de hoeveelheden reaktiecomponenten weergegeven. Het blijkt dat met toenemende hoeveelheid water het percentage fenol stijgt hetgeen gepaard gaat met een afname van de hoeveelheid teerachtige produkten. Tevens blijkt, dat het percentage fenol afhankelijk is van het soort promotor, waarbij Mg de beste resultaten levert.

De invloeden van de temperatuur is niet van belang, zolang deze boven een bepaalde grens blijft.

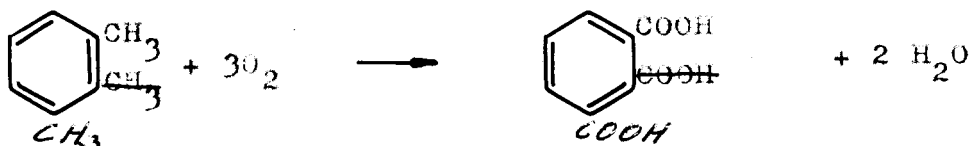
Ook variatie in de hoeveelheid Cu(II) heeft geen invloed op de fenol opbrengst.

Bij de bovengenoemde experimenten werden de reacties uitgevoerd met puur benzoëzuur. Andere proeven toonden echter aan, dat de oxidatie ook kan plaatsvinden in oplosmiddelen als benzeen, toluen, nitrobenzeen, diphenylaeether of decaline. Een proef uitgevoerd met als oplosmiddel de aethylester van benzoëzuur gaf eveneens een goed resultaat. (tabel 4). Een omzetting van 91% werd bereikt.

(Oplosbaarheid benzoëzuur in aethylbenzoesaat groter dan 20/100 bij 100°C)

5. De oxidatie van di-alkylbenzeen.

5.1. De oxidatie van m-xyleen tot isophtaalzuur. 7)



De oxidatie van m-xyleen tot isophtaalzuur kan geschieden met Co-acetaat als katalysator en een keton als aktivator. Het keton behoort een -methylengroep te hebben (-CH₂-). Zo aktiveert methyl-aethylketon de reaktie, terwijl acetone geen aktiverende werking heeft.

De reaktie verloopt onder milde kondities nl. bij atmosferische druk en een temperatuur van 90°C. De maximaal verkregen opbrengst aan isophtaalzuur bedraagt 90%. De reaktie verloopt geheel analoog aan die van toluene → benzoëzuur.

5.2. De oxidatie van isophtaalzuur.

5.2.1. Het reaktiemechanisme.

Het reaktiemechanisme wordt verondersteld geheel te verlopen als dat bij de oxidatie benzoëzuur → fenol. De over-all reaktie zou nu kunnen zijn:



5.2.2. De apparatuur.

Bij gedane experimenten werd dezelfde apparatuur gebruikt als aangegeven in 4.2.4.

5.2.3. De analyses.

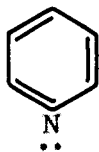
Voor de analyses van het reaktiemengsel evenals die van het fenol zij verwezen naar 4.2.4. en 4.2.5. Fenol en resorcinol (resp. kp. 182 en 281°C) konden gescheiden worden op een chromatografische kolom. kolom: siliconenolie op drager 2 m lengte. temp.: 220°C ; druk: 0,5 kg/cm² ; dragergas : He.

5.2.4. uitvoering en resultaten.

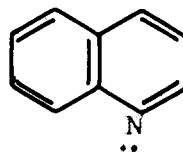
Bij de uitvoering van de proeven met isophtaalzuur was het onmogelijk om uit te gaan van een smelt van het genoemde zuur, omdat dit pas smelt bij 330°C en vervolgens bijna gelijktijdig sublimeert. Bovendien treedt een gedeeltelijke verkoling op.

Om deze reden werd uitgezien naar een oplosmiddel. Het te gebruiken oplosmiddel moest niet alleen isophtaalzuur oplossen, maar ook boven de reaktietemperatuur koken om het proces bij atmosferische druk te kunnen uitvoeren.

Op de eerste plaats bleken dimethylformamide $(\text{CH}_3)_2\text{NHO}$; $\text{kp. } 153^{\circ}\text{C}$ en dimethylsulfoxide $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$; $\text{kp. } 189^{\circ}\text{C}$ geschikte oplosmiddelen. In het oxidatieve milieu ontleden zij echter. Omdat deze oplosmiddelen sterk polair zijn werd nu gedacht aan een andere sterk polaire binding met een $\ddot{\text{N}}$ -groep zoals het pyridine en het chinoline.

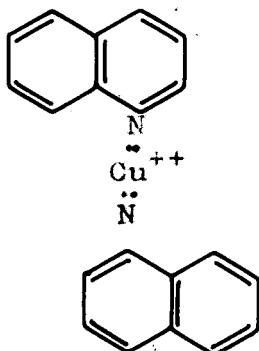


pyridine, $\text{kp. } 115,3^{\circ}\text{C}$



chinoline, $\text{kp. } 137^{\circ}\text{C}$

Aangezien het chinoline een gunstiger kookpunt heeft werd dit genomen. Bij proeven in dit milieu uitgevoerd konden slechts sporen fenolen worden aangetoond, hetgeen verklaard werd door aan te nemen dat het oplosmiddel reageerde met de Cu-katalysator tot een chelaat, welke aanname versterkt werd door het feit, dat in de quantitative analyse Cu met chinoline-achtige stoffen wordt geprecipiteerd.



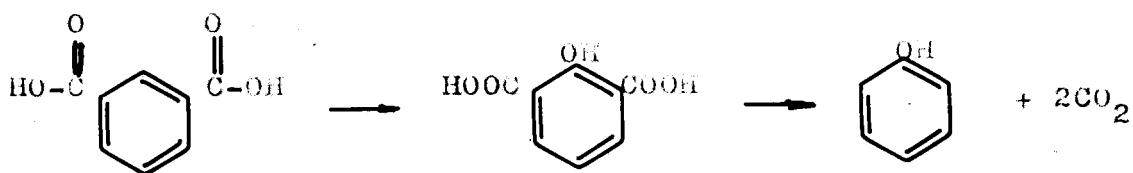
Vervolgens werd nu als oplosmiddel de diethylester van isophtaalzuur genomen I) en het bleek dat isophtaalzuur er inderdaad in oploste, hoewel uiterst langzaam.

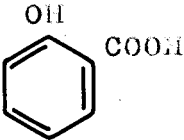
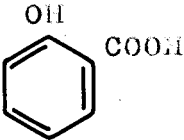
12 g isophtaalzuur/100 g diethylisophtalaat bij 250°C; kp. 285°C; gecorrigeerd 302°C.

Bij het gebruik van Cu(II)benzoaat als katalysator kon nu fenol worden aangetoond. Het ontstane fenol zou echter afkomstig kunnen zijn van de oxidatie van het benzoëzuur van de katalysator.

Daarom werd een volgend experiment uitgevoerd met alleen isophtaalzuur, basisch koperkarbonaat als katalysator en MgO als promotor. Hierbij werd vóór de uitvoering van de oxidatie het isophtaalzuur, de katalysator en de promotor in het diethylisophtalaat gebracht en verhit tot een temperatuur van 250°C. Hierbij ontstonden dan de Cu- en Mg-zouten van isophtaalzuur.

Een proef met deze zouten in oplossing toonde aan dat in plaats van het verwachte resorcinol fenol ontstond. De analyse geschiedde chromatografisch. Dit leidde tot de veronderstelling dat alleen op de dubbel geactiveerde positie + complexvorming optreedt waarna beide karboxyl groepen hun CO₂ afstaan.



Bij de oxidatie van salicylzuur  ontstaat alleen fenol en geen resorcinol,  hetgeen een versterking is voor de veronderstelling.

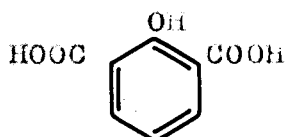
Uit parahydroxybenzoëzuur ontstaat naast fenol ook resorcinol. 4)

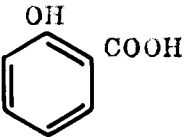
Voor de meer gedetailleerde resultaten zij verwezen naar tabel 4.

I) Voor de bereiding zie: Vogel, Pract. Org. Chem., Pag. 781.

6. Konklusies:

Uit gedane experimenten blijkt, dat bij de oxidatie van isophtaalzuur met Cu(II) als katalysator en MgO als promotor in het geschikte oplosmiddel evenals bij de oxidatie van benzoëzuur fenol ontstaat waarschijnlijk door een snelle dekarboxylatie van het ontstane tussenprodukt:



Bekend is dat bij de oxidatie van salicylzuur  alleen fenol ontstaat en geen resorcinol gev. een snelle dekarboxylatie van het genoemde zuur, hetgeen een versterking voor de veronderstelling is. Ook zou het mogelijk zijn, dat isophtaalzuur en/of diethylisophtalaat ontleden (ontleedt) tot benzoëzuur hetgeen daarna weer tot fenol wordt geoxideerd. Hiervoor is echter geen reden op te geven. Ontleding van de ester met stoom tot zuur en alcohol is niet opgetreden, daar de hoeveelheden ester voor en na de reactie gelijk zijn.

Eindhoven, 27 aug. 1964

7. Tabellen.

tabel 1.

benzoëzuur mmol	katalysator		temp. °C	tijd h.	fenol mmol
	benzo- aat	gram			
36,8	Cu	2,04	240	1,5	1,8
27,1	Co	1,31	240	1,5	-
27,1	Co	3,75	240	1,5	-
29,0	Ni	3,06	280	1,25	0,2
30,1	Al	2,51	280	1,25	-
42	Cd	2,15	280	2,0	-
47,1	Zn	2,84	280	2,0	-
50,0	U	2,61	280	20,0	0,06
50,0	U	6,20	280	20,0	0,06
39,9	Ag	1,00	200	2,0	-
41,4	Fe	2,81	240	2,0	-
46,4	Sn	2,44	280	2,0	-
41,2	Pd	1,02	240	1,75	0,08

tabel 2. 3)

benzoëz. toegev. mol	2,47	5,10	2,32	6,86	2,65
O ₂ , mol a)	0,58	1,71	0,47	2,63	0,64
Cu, mol	0,056	0,079	0,057	0,069	0,057
promotor type	Na	K	Mg	Mg	Ba
mol	0,256	0,388	0,198	0,34	0,19
tijd h.	5,8	19,8	5,8	29	4,5
temp. °C	239	230	235	231	231
lucht l/min	0,33	0,33	0,33	0,5	0,5
H ₂ O g/min	1,12	1,23	1,17	1,08	1,08
fenol mol	0,95	2,54	0,87	4,45	1,09
CO ₂ mol	1,15	3,42	0,94	5,26	1,27
benzoëz. resterend mol	1,22	1,64	1,28	1,27	1,28
teer mol, b)	0,021	0,059	0,016	0,57	0,031
fenol %, b)	79	77	89	100	84

a) berekend uit gewicht O₂ onder aanname O₂ = 2CO₂

b) alle teer verondersteld als C₆H₅COOH + C₆H₅OH

tabel 3. 8)

variabele	teer gram	neutral gram	%fenol	CO ₂ g
water g/min.				
0,56	32	62	77	196
1,09	15	43	82	157
1,98	7	19	85	115
promotor mol				
geen	14,4	47	71	163
Mg-0,057	16,3	42	81	171
Mg-0,17	11,3	40	85	172
Na-0,056	14,5	35	79	150
K-0,057	16	49	75	214
Co-0,056	10,6	36	75	64
Co-0,028	16,3	11,6	77	60
Li-0,314	9	9	83	63
Ba-0,190	9,1	88	78	56
Ni-0,028	11	22	81	64
temp. °C				
230	14,5	71,3	77,4	157
240	11,5	26,3	85,3	161
244	10,9	26,6	82,5	159
lucht l/min				
0,25	8,3	30,1	86,6	163
0,5	14,5	71,3	77,4	158
1,0	18,4	77	76,6	154
2,4	20,3	96,5	68,6	164
Cu ⁺⁺ mol				
0,028	7	46	78,2	150
0,056	15	71	78,4	157
0,112	13	63	78,7	160

tabel 4.

oplosmiddel soort gram	- -	ethylbz. 300	chinol. 550	diethyl 240	diethyl 167,5
zuur toegev. soort gram	bz. 2,35	bz. 0,49	iso. bz. 0,27 0,33	iso. bz 0,21 0,43	iso. 0,24
O ₂ , mol, b)	0,47	0,046	-	0,070	0,075
koper kat type mol	bzt. 0,07	bzt. 0,039	bzt. 0,052	bzt. 0,067	isophtt. 0,039
MgO, mol	0,34	0,17	0,113	0,148	0,17
tijd, h	6	3	3	3	3
temp. °C	235	215	212-240	263	288
lucht, l/min	0,5	0,5	0,5-0,55	0,7	0,4-0,6
H ₂ O, g/min	1	0,9-1,1	1,2	0,5	0,9
fenol, mol, b)	0,80	0,10	sporen	0,10	0,088 a)
zuur rest. soort gram	bz 1,53	bz 0,383	bz + iso niet bep.	iso. bz. 0,21 0,31	iso. 0,155 b)
teer, gram	60	2	2,0	4,3	4
oplosmid. rest. gram	-	300	510	240	167,3
fenol, %	97,5	91	-	91	98 c)

a) berekend als O₂ = 2CO₂

b) aangenomen dat alleen benzoëzuur is omgezet.

c) 1 mol teer = 1 mol isophtalaat + 1 mol fenol

d) in de molen fenol zijn de teerprodukten inbegrepen.

bz. = benzoëzuur

iso. = isophtaalzuur

bzt. = benzoaat

isophtt. = isophtalaat

chinol = chinoline

8. Litteratuur.

- 1) Oxidationsreaktionen in der Petrochemie,
Broich, Chemie, Ing., Techn., 34 (1962), no 1, pag 45
- 2) Afstudeerverslag J.J. Honig, 18-12-1963
- 3) Air oxidations of aromatic acids,
Warren W. Kaeding, Robert O. Lindblom and Robert G. Temple,
I.E.C., vol. 53, (okt. 1961), no 10, pag. 805.
- 4) Oxidation of aromatic acids,
W.W. Kaeding,
Journal of organic chemistry, 26 (1961), 3144.
- 5) Schoo, Veenland, Bigot en Sixma,
Oxidation of benzoic acid-1-¹⁴C to phenol,
Rec. Trav. Pays Bas, 80, (1961), 134.
- 6) Siggia, Sidney,
Quantitative organic analysis via functional groups,
second ed., pag. 162.
- 7) Terephthalic acid by single stage oxidation,
William F. Brill,
I.E.C., 52, (1960), 837.
- 8) U.S. patent 2,727,926.