

12/296

Lebedev, N.N., Digurov, N.G., D'jakonov, I.A.

DARSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID ($C_6H_4(CO)_2O$)
DURCH FLÜSSIGPHASENOXYDATION VON o-XYLOL

Deutsche Vollübersetzung aus:

Izvestija. Vyššie učebnye zavedenija. Chimija i chimičeskaja
technologija. Ivanovo, 14 (1971), Nr 7, S. 1089 - 1091.

Russ.: ПОЛУЧЕНИЕ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА ЖИДКОФАЗНЫМ
ОКИСЛЕНИЕМ o-КСИЛОЛА

Polučenie ftalevogo angidrida židkofaznym
okisleniem o-ksilola

In Fortführung unserer früheren Arbeiten zur Flüssigphasenoxydation der Xylole [1, 2] untersuchten wir die Oxydation von o-Xylol mit Kobaltbromidkatalysator in Carbonsäuren.

Als Lösungsmittel wird bei solchen Vorgängen gewöhnlich Essigsäure verwendet [1], das eine ganze Reihe von Mängeln besitzt: starke Korrosion der Versuchsapparatur und Verwendung kostenintensiver Legierungen, unumgängliche Fraktionierung des Lösungsmittels. Bei der Erzeugung von Anhydriden ist die Reaktionsstufe der Dehydration der entsprechenden Säuren unumgänglich. All diese Schwierigkeiten werden geringer, wenn man die Essigsäure durch die Carbonsäuren $C_5 - C_6$ ersetzt. Die Oxydation von o-Xylol und die Analysen der Reaktionsprodukte führten zu der bereits in [3] beschriebenen Methode.

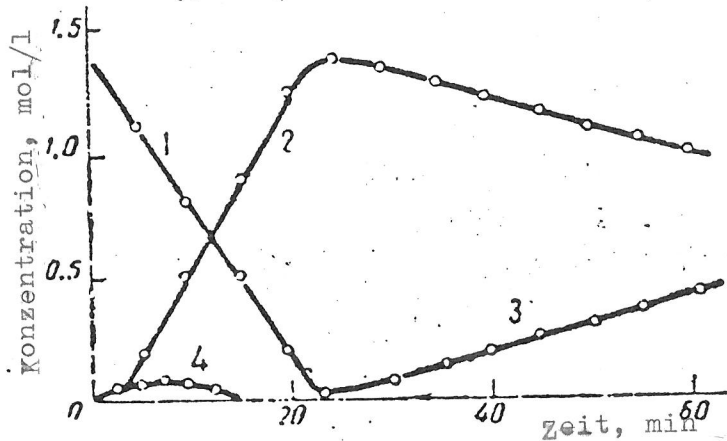


Abb. 1. Kinetische Kurven des Verlaufs von o-xylol (1) und der Abscheidung von o-Toluylsäure (2), von phthalsäureanhydrid (3) und von o-Toluylaldehyd (4) bei 120° C. Konzentration in mol/l: C_8H_{10} 1,38; H_2O_2 $10,37 \cdot 10^{-2}$; $CoAc_2$ $7,50 \cdot 10^{-2}$.

Verwendet man Pentan- und Hexansäure als Lösungsmittel bleibt der stufenartige Verlauf erhalten. Die Reaktionsprodukte werden in einer Größenordnung von Null abgeschieden. Dies beruht lediglich darauf, daß Phthalsäureanhydrid das Endprodukt ist (Abb. 1). Es ist farbloser Kristall mit Schmelzpunkt 129 - 130 °C und der Säurezahl 750 - 753. Aufgrund der hohen Selektivität des Vorgangs und der linearen Zeitabhängigkeit der Konzentration der Produkte war es möglich, die Reaktionskinetik der Oxydation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid zu untersuchen und dabei die Geschwindigkeit als Tangens des Neigungswinkels der Geraden für den Verbrauch an ursprünglichen Reaktionsmitteln und der Abscheidung der Endprodukte zu bestimmen. Der Vorgang erfolgte im kinetischen Bereich, wodurch die Unabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs vom Sauerstoffverbrauch bestätigt wurde. Es konnte aufgezeigt werden, daß sich bei einer Sauerstoffzufuhr von mehr als 8,0 cm/sec bei 120°C die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ändert.

Die quantitativen Gesetzmäßigkeiten der ersten Reaktionsstufe (Oxydation von o-Xylol in o-Toluylsäure) sind in Abb. 2 dargestellt. Daraus folgt, daß die zunehmende Konzentration an Kobaltsalz von $3,75 \cdot 10^{-2}$ auf $7,50 \cdot 10^{-2}$ mol/l bei konstanter Bromidmenge zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um 1 führte. Die Geschwindigkeit nahm linear mit steigender Konzentration

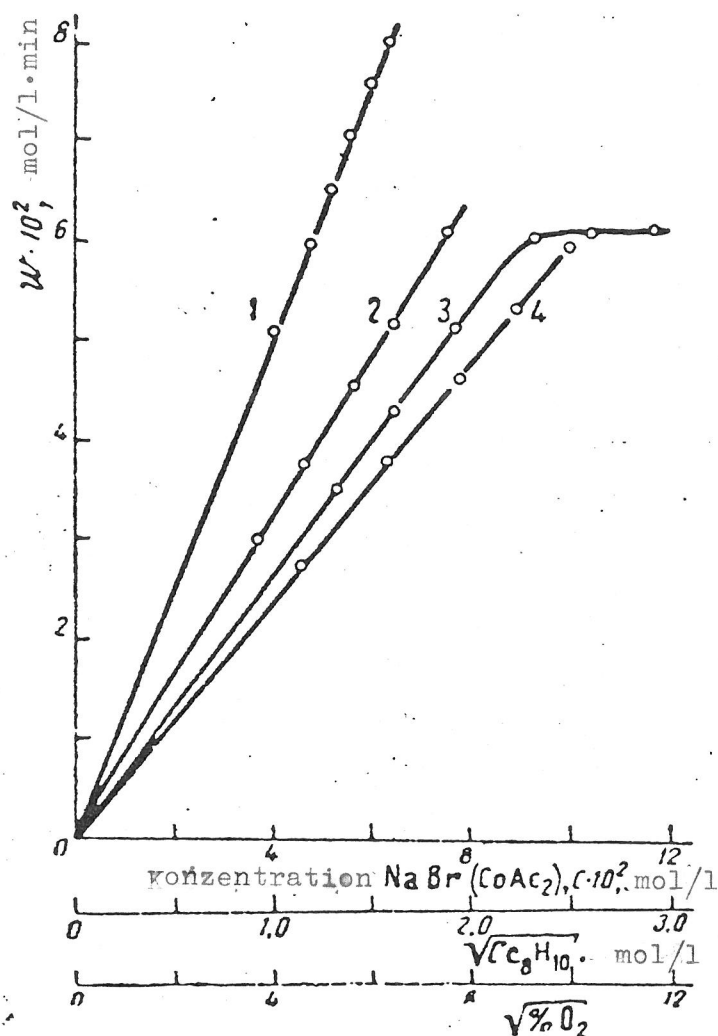


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des o-Xylol-verbrauchs bei 120° C von der Konzentration von:

- 1) o-Xylol ($C_{NaBr} = 10,37 \cdot 10^{-2}$; $C_{CoAc_2} = 7,50 \cdot 10^{-2}$ mol/l);
- 2) Kobalt ($C_{NaBr} = 10,37 \cdot 10^{-2}$; $C_{C_8H_{10}} = 1,38$ mol/l);
- 3) Brom ($C_{CoAc_2} = 7,50 \cdot 10^{-2}$; $C_{C_8H_{10}} = 1,38$ mol/l);
- 4) Sauerstoff in Oxydationsgas ($C_{NaBr} = 10,37 \cdot 10^{-2}$; $C_{CoAc_2} = 7,50 \cdot 10^{-2}$; $C_{C_8H_{10}} = 1,38$ mol/l).

der Bromidionen von $5,26 \cdot 10^{-2}$ auf $9,07 \cdot 10^{-2}$ mol/l bei konstanter Menge des Kobaltsalzes zu. Bei veränderter Ausgangskonzentration des o-Xylols nahm die Reaktionsgeschwindigkeit mit 0,5 zu. Die Zunahme des Sauerstoffgehalts im Oxydationsgas von 21 auf 100 Vol % führte zu einer Geschwindigkeitszunahme proportional zur Quadratwurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck

$$\omega_1 = k_1 [\text{Co}^{2+}] [\text{Br}^-] [\text{C}_8\text{H}_{10}]_0^{0,5} [\text{O}_2]^{0,5} .$$

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, durchläuft die Konzentration von o-Toluylaldehyd ein Maximum, dessen Größe von den ursprünglichen Konzentrationen der Ausgangsreaktionsmittel abhängt. Sie verringert sich mit abnehmender Konzentration von Br^- (von $6,33 \cdot 10^{-2}$ auf $2,99 \cdot 10^{-2}$ mol/l) und o-Xylol (von $9,55 \cdot 10^{-2}$ auf $5,14 \cdot 10^{-2}$ mol/l) und zunehmender Co^{2+} -Konzentration (von $9,11 \cdot 10^{-2}$ auf $6,31 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

Aus Abb. 3 folgt, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit von Phthalsäureanhydrid proportional anstieg mit zunehmender Konzentration der Kobalt-, Brom- und o-Toluylsäure-Ionen. Wie im ersten Stadium führte der veränderte Sauerstoffgehalt im Oxydationsgas von 21 auf 100 Vol. % zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Faktor 0,5:

$$\omega_2 = k_2 [\text{Co}^{2+}] [\text{Br}^-] [\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2] [\text{O}_2]^{0,5} .$$

Aus technologischer Sicht ist es sehr wichtig, die Rezirkulation des Lösungsmittels ohne Regenerierung des Kobaltbromidkatalysators organisieren zu können. Mit zunehmender Rezyklenzahl (bis zu 8) verändert sich die Abscheidungsgeschwindigkeit von Phthalsäureanhydrid nicht. Zur Überprüfung der Stabilität der Pentan- und Hexansäure bei diesem Vorgang wurde das abgeschiedene Kohlendioxid mit Barytwasser aufgefangen. Das Bariumkarbonat wurde abgetrennt und auf konstantes Gewicht getrocknet. Nach der BaCO_3 -Einwaage wurde die Menge an ausgeschiedenem CO_2 bestimmt. Wie die Versuche zeigten, zerfallen stündlich bis zu 0,25 % des Lösungsmittels bei 120°C .

Bei der Oxydation von o-Xylol in einem Medium, das ein technisches Gemisch der aliphatischen Säuren $\text{C}_5 - \text{C}_6$ der Wolga-Don-Chemiefabrik darstellt, sank die Abscheidungsgeschwindigkeit des Phthalsäureanhydrids um das 1,5 - 2,0-fache, was sich dadurch erklären läßt, daß im Lösungsmittel unerwünschte Verunreinigungen vorhanden sind.

Vergleicht man die Oxydationsvorgänge von o-Xylol mit dem Kobaltbromidkatalysator in Lösungen aus Essigsäure und Gemischen aus Pentan- und Hexansäure, kann man erkennen, daß das Molekulargewicht des Lösungsmittels keinen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf des Oxydationsvorganges besitzt. In beiden Fällen beobachtet man einen stufenartigen Verlauf, die kinetischen Kurven der

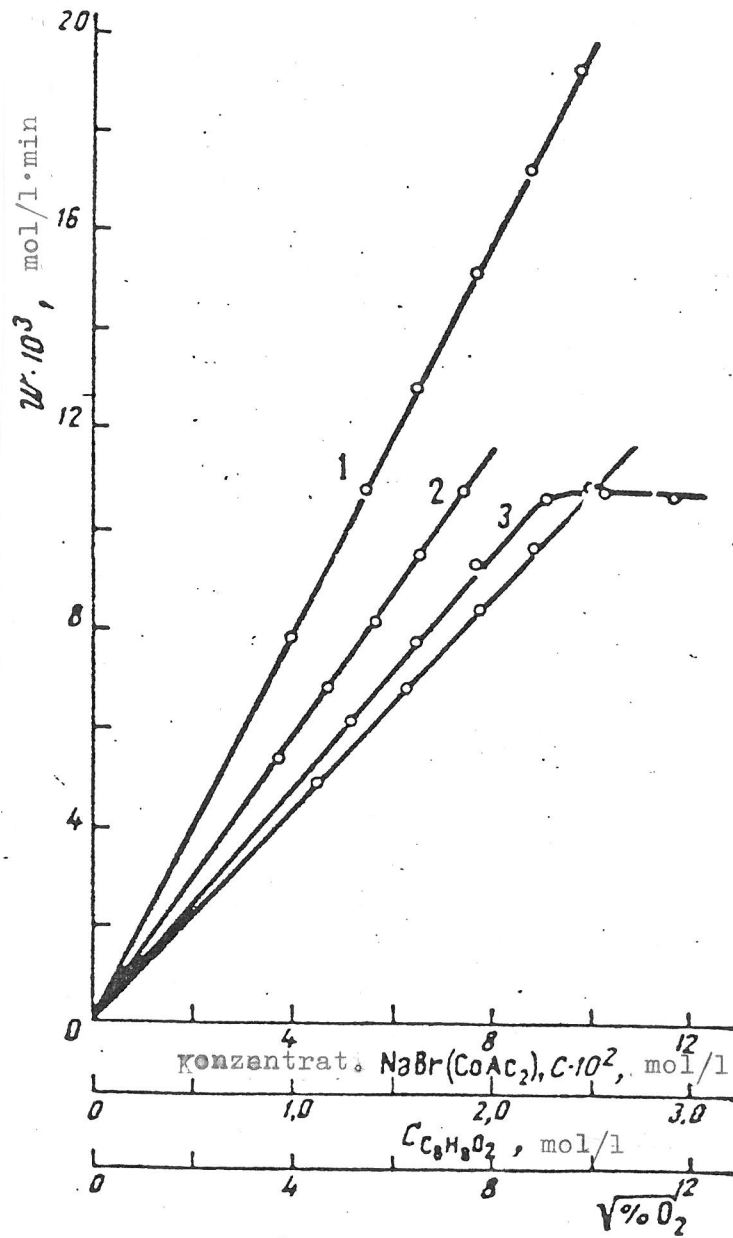


Abb. 3. Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit von phthalsäureanhydrid bei 120 °C von der Konzentration von: 1) o-Toluylsäure; 2) Kobalt; 3) Brom; 4) Sauerstoff in Oxydationsgas.

Produktabscheidung und die Gleichungen der Geschwindigkeit des Vorgangs haben gleiches Aussehen. Die Abscheidung von Phthalsäureanhydrid als Endprodukt im zweiten Fall lässt sich durch die Eigenschaft der Carbonsäuren C₅ - C₆, sich nicht mit Wasser zu vermischen, erklären. Dies fordert die Dehydratierung der Säure mit dem azeotropen Abdestillieren von Wasser aus der

Reaktionsmasse. Dies und die genannten Vorzüge unseres Lösungsmittels ergeben aus technologischer Sicht Zukunftsperspektiven für den beschriebenen Prozeß.

Schlußfolgerungen

1. Festgestellt wurden die wesentlichen kinetischen Gesetzmäßigkeiten des Oxydationsvorgangs von o-Xylol auf Phthalsäureanhydrid in einer Lösung aus Pentan- und Hexansäure mit Kobaltbromidkatalysator.
2. Aufgezeigt wird die Möglichkeit, Phthalsäureanhydrid mit hohen Geschwindigkeiten und gutem Ertrag durch Oxydation von o-Xylol in Lösungen aus technischen Gemischen der Carbonsäuren $C_5 - C_6$ abzuscheiden.

L i t e r a t u r

1. Н. Г. Дигуров, Я. В. Настюкова, Н. Н. Лебедев, И. А. Дьяконов. Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 57, 96 (1968).
digurov, N.G., Nastjukova, Ja.V., Lebedev, N.N., D'jakonov, I.A.: Polučenie ftalevoj kisloty odnostadijnym okisleniem o-ksilola v židkoj faze.
In: Trudy. Moskovskij chimiko-technologičeskij institut im. D.I. Mendeleeva. Moskva, 57 (1968), s. 96 - 101.
[preparation of phthalic acid by the single-stage oxidation of a o-xylene in the liquid phase; russ.]
2. Н. Г. Дигуров, И. А. Дьяконов, Н. Н. Лебедев, В. В. Сучков, Л. А. Юшкова. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 13, 407 (1970).
digurov, N.G., D'jakonov, I.A., Lebedev, N.N., Sučkov, V.V., Juškova, L.A.: Izučenie kinetiki reakcii židkofaznogo okislenija n-ksilola v tereftalevuju kislotu s kobaltbromidnym katalizatorom.
In: Izvestija. vyššie učebnye zavedenija. chimija i chimičeskaja tehnologija. Ivanovo, 13 (1970), s. 407 - 411.
[kinetics of the liquid-phase oxidation of n-xylene into terephthalic acid with a cobalt bromide. - Übers. ins Franz. des Institut Français du pétrole des carburants et lubrifiants, Reuil-Malmaison, Nr T.V.F. 143]
3. Н. Г. Дигуров, И. А. Дьяконов, Р. С. Бендикис, Н. Н. Лебедев. Нефтехимия, 10, 549 (1970).
digurov, N.G., D'jakonov, I.A., Benditkis, R.S., Lebedev, N.N.: Odnostadijnoe okislenie n-ksilola v tereftalevuju kislotu s katalizatorom acetat kobal'ta - bromistijj natrij.
In: Neftechimija. Moskva, 10 (1970), Nr 4, s. 549 - 553.

[One-stage oxidation of n-xylene to terephthalic acid on a cobalt acetate - sodium bromide catalyst. - Übers. ins Franz. des Centre Nationale de la Recherche Scientifique, Paris, Nr FB 641.00 - K/R - 4321 oder des Centre Belge des Traductions Bibliothéque Royale, Bruxelles, Nr 71-10]

Moskauer
D.I. Mendeleev-Institut
für Chemische Technologie
Lehrstuhl für
Technologie der
organischen und petrolchemischen
Grundsynthese

Redaktionseingang
29. Sept. 1970

stuttgart, den 3. oktober 1986

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer