

Mokryj, E.N.; Starčevskij, V.L.; Suprun, V.Ja.

**Probleme der Initiierung und Katalyse der Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan und der Aldehyde<sup>1</sup>**

Deutsche Vollübersetzung aus dem Russischen aus:  
Neftechimija. Moskva, 27 (1987), Nr 5, S. 669 - 677.

Russ.: Проблемы инициирования и катализа процессов жидкофазного окисления циклогексана и альдегидов  
Problemy iniciirovanija i kataliza processov židkofaznogo okislenija ciklogeksana i al'degidov

---

<sup>1</sup>Vortrag auf der 6. Unionskonferenz zur Flüssigphasenoxidation organischer Verbindungen im September 1989 in L'vov.

Die Flüssigphasenoxidation organischer Verbindungen mit Sauerstoffmolekülen ist ein wertvoller, eingehend untersuchter Prozeß mit Nebenprodukten, bei dem die Geschwindigkeit der Keimbildung im Anfangsabschnitt wesentlich geringer ist als die Geschwindigkeit von dem einen Zwischenprodukt zu den verschiedenen Produkten führenden Folgereaktionen.

Zur Beschleunigung der Oxidationsreaktionen muß man deshalb zu Beginn des Prozesses freie Radikale mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit erzeugen.

Die jüngsten Erfolge auf dem Gebiet der Erzeugung von leistungsstarken Ultraschall-Wellen (US) ergeben Energiedichten von  $10^3 - 10^6 \text{ W/cm}^3$  bei einer Intensität von  $10^5 \text{ W/cm}^2$ . Diese Werte liegen um ein Vielfaches über den Energiedichten, die beim Einsatz anderer physikalischer Methoden zur Einwirkung auf Substanzen erzielt werden, wie etwa Radiolyse und Photolyse.

Der Effekt der chemischen US-Einwirkung auf die chemischen Reaktionen hängt mit der Kavitationserscheinung zusammen, die zur lokalen Energiekonzentration der elastischen Schwingungen äußerst wirkungsvoll ist. Durch Kollabieren der Kavitationsblase können sich  $10^4 - 10^6$  Radikalenpaare bilden [1], eine Zahl, die über der Anzahl der Ionen oder Radikale auf den Bahnen ionisierender Strahlen liegt und damit über der Anzahl von Radikalen bei der Photolyse eines Moleküls, die 2 Radikale erzeugt. Grundeigenschaft einer jeden Strahlungsart, darunter auch der US-Wellen, ist der Anteil, der wieder rekombiniert (Rekombinationskoeffizient  $\beta$ ) [1].

Unter Einsatz des Verfahrens der Entfernung der freien Radikale, welche sich bei US-Einwirkung auf organische Verbindungen in der Atmosphäre inerte (Argon) und chemisch aktiver Gase (Sauerstoff) bilden, konnten wir durch schnelle Sekundärreaktionen mit "Fallen" den Ertrag an Sonolyse-Produkten bestimmen und den Anteil der Radikale, die wieder rekombinierten, für Ethanal und Cyclohexan berechnen (Tab. 1).

Die Werte der Rekombinationskoeffizienten der sich bei der Sonolyse von organischen Verbindungen bildenden Radikale war wesentlich größer als bei den Wasserstoff- und Hydroxylradikalen, die bei der Sonolyse von Wasser entstehen [8]. Dies ist durch mehrere Ursachen bedingt. Erstens durch die wesentlich größeren Abmessungen der organischen Radikale und dementsprechend geringeren Diffusionskoeffizienten. Zweitens durch die größeren Abmessungen der Kavitationsblase, und drittens durch die größere Reaktionsfähigkeit des Aldehyds und Cyclohexans. Dabei gibt es innerhalb der Kavitationsblase mehr organische Radikale als Hydroxyl- und Wasserstoff-Radikale in der Kavitationsblase von Wasser. All diese Faktoren unterstützen die Zunahme des Rekombinationskoeffizienten der organischen Radikale im US-Feld.

Angemerkt sei, daß bei der Photolyse von Ethanal in Argon-Atmosphäre die Rekombinationskoeffizienten der Methyl- und Formyl-Radikale gleich 1 sind

(berechnet nach den Angaben in [14], und daß die Rekombinationskoeffizienten der Cyklohexylperoxyradikale bei der Radiolyse von Cyclohexan in Sauerstoffatmosphäre ca. 5 betragen [6].

Tabelle 1

**Radikalrekombinationskoeffizienten organischer Verbindungen im Ultraschallfeld**

Substanz	Gas	Radikal	Rekombinationskoeffizient $\beta$
Ethanal	Argon	CH <sub>3</sub>	32 ± 2
		*CHO	18 ± 3
Cyclohexan	Sauerstoff	CH <sub>3</sub> COOO*	42 ± 2
	Argon	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	17 ± 1
		H	6 ± 2
Wasser	Sauerstoff	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OO*	35 ± 3
	Argon	H*	14,2 [1]
		*OH	13,4
		H*	2,8 [1]
	Sauerstoff	*OH	1,1

Das heißt also, daß die US-Wellen unter anderen physikalischen Verfahren zur Einwirkung auf Substanzen ein leistungsstarkes Instrument sind. Der Einsatz der Energie aus den US-Schwingungen zur Initiierung der Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen erscheint uns nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht, sondern auch aus praktischer Sicht interessant.

Die Untersuchung der Oxidation organischer Verbindungen (Ethanal und Crotonaldehyd, Cyclohexan) im US-Wellenfeld zeigt, daß der Oxidationsvorgang unter den von uns gestellten Bedingungen unter kinetischer Kontrolle abläuft [2]. Die Reaktionsordnungen von Substrat und Sauerstoff betragen 1 und 0, der Vorgang wird durch eine kinetische Gleichung beschrieben, die für Kettenreaktionen mit bimolekularem Kettenabbruch charakteristisch ist:

$$W_{O_2} = k_2/k_6^0 [RH]W_i^{0,5}.$$

Mit dem US-Einsatz in Flüssigphasenoxidationsreaktionen von Ethanal (AA) und Crotonaldehyd (KA) kann man die Initiierungsgeschwindigkeit je nach den Versuchsbedingungen um das Acht- bis Hundertfache steigern, verglichen mit der Autoxidation [2, 3]. Die Oxidationsgeschwindigkeit ist in diesem Fall

proportional zu  $W_{i,0.5}$ . Es muß darauf hingewiesen werden, daß in diesem Fall zwei Initiierungsformen parallel zueinander vorkommen: Generierung der Radikale nach der Reaktion  $RH + O_2 \rightarrow R^* + HO_2$ , die in der Flüssigphase abläuft, und schallchemische Initiierung, die innerhalb des Kavitationshohlraumes abläuft [4], was ebenfalls zu einer Steigerung der Initiierungsgesamtgeschwindigkeit führt.

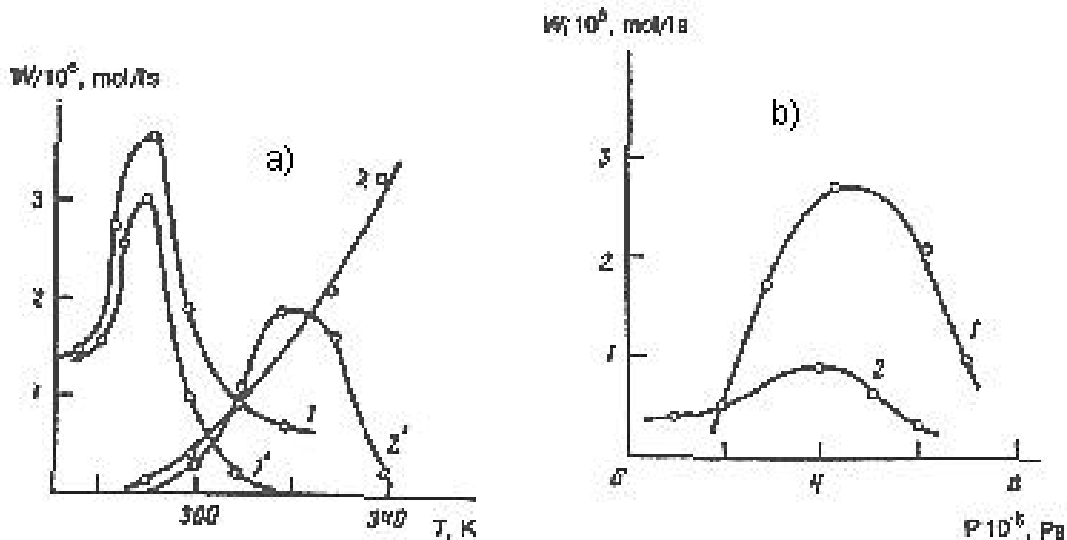


Abb. 1. Abhängigkeit der Initiierungsgesamtgeschwindigkeit  $W_i$  bei Oxidation von Ethanal (1) und Crotonaldehyd (2) im Ultraschallfeld von der Temperatur (a) und dem Druck (b)  
a: 1', 2'  $W_i$  nur aufgrund der Ultraschallschwingungen; b: Temperatur 1: 283; 2: 298 K

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der schallchemischen Initiierung bei der Oxidation von Ethanal und Crotonaldehyd von der Temperatur bei konstantem Druck. Bei Zunahme der Temperatur von 275 auf 283 K nimmt die Geschwindigkeit der schallchemischen Initiierung bei AA zu, was mit einer Zunahme des Partialdrucks von AA innerhalb der Kavitationsblase zusammenhängt. Dies ist einer Steigerung der Kavitationseffektivität förderlich und folglich auch eine Zunahme der Geschwindigkeit der schallchemischen Reaktion. Obgleich bei weiterer Erhöhung der Temperatur die Bildung von Kavitationsblasen erleichtert wird, sinkt jedoch mit zunehmender Temperatur die Effizienz des Kollaps-Prozesses bei der Erzeugung von Radikalen, was dazu führt, daß die Geschwindigkeit der schallchemischen Reaktion abnimmt. Offensichtlich wird die Geschwindigkeit der thermischen Initiierung mit zunehmender

Temperatur im gesamten Temperaturbereich exponentiell größer. Die von uns ermittelte Extremabhängigkeit der Initiierungsgesamtgeschwindigkeit bei AA-Oxidation im US-Feld (Abb. 1, Kurve 1') weist darauf hin, daß die Initiierungsgesamtgeschwindigkeit in diesem Fall durch eine schallchemische und nicht durch eine thermische Reaktion bestimmt ist.

Ein entsprechendes Bild erhält man auch bei der KA-Oxidation im US-Feld.

Extremcharakter besitzt auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der schallchemischen Initiierung vom Druck bei konstanter Temperatur (Abb. 1b). Dies läßt sich mit einer Veränderung der Effektivität des Kollabierens der Kavitationsblasen erklären: bei zunehmendem Druck nimmt sie zu, dadurch wird aber ihr Wachstumsstadium erschwert, was zur Verhinderung der Kavitation an sich führen kann.

Bei der Oxidation von Cyclohexan kann man durch US-Einsatz die Induktionszeit verringern, was einen schnelleren Ablauf des Gesamtprozesses gewährleistet (Abb. 2). Dabei besitzt die Maximaleffektivität der US-Kavitation bei 413 K ein Maximum, das dem Druck von  $5,5 \cdot 10^5$  Pa entspricht [5]. Eine Veränderung des Drucks in der einen oder anderen Richtung verschlechtert die Effektivität der schallchemischen Initiierung sehr stark.

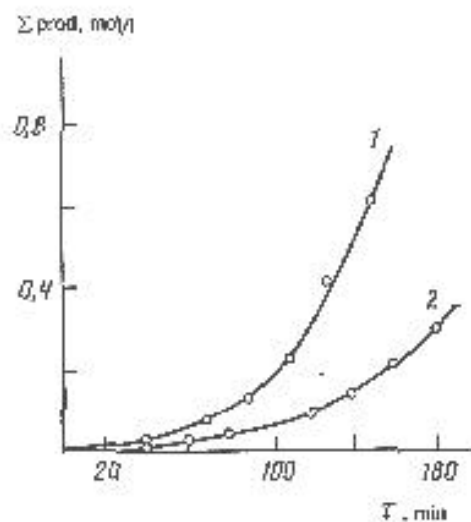


Abb. 2. Abhängigkeit der Gesamtzusammensetzung an Oxidationsprodukten von Cyclohexan von den Initiierungsbedingungen: 1 bei Ultraschallinitiiierung; 2 bei Autoxidation

Beim Einsatz der US-Kavitation als Initiator für Flüssigphasenoxidationsreaktionen organischer Verbindungen muß man somit für jede einzelne Substanz die optimalen Temperatur- und Druckwerte, bei denen die Effektivität der US-Wirkung maximal ist, konkret bestimmen.

Eine Analyse der Zusammensetzung über die Produkte der durch induzierte US und Autoxidation erzeugten organischen Substanzen zeigt, daß die Relation zwischen den Oxidationsprodukten bei identischer Konversion der Ausgangssubstanz sowohl bei initiiertem als auch bei Autoxidation praktisch gleich bleibt - es ändert sich lediglich die Zeit zur Erreichung dieser Konversion: bei der US-Einwirkung liegt sie bedeutend niedriger (Abb. 2).

Die Untersuchung des Zerfalls der Peroxysäure, die bei der Oxidation der Aldehyde im US-Feld und ohne dieses entstehen, ergab, daß der US sich nicht auf die Verbrauchsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts auswirkt [2, 6] und daß die Geschwindigkeit der entarteten Ketten-Verzweigung wesentlich niedriger ist als die Geschwindigkeit der schallchemischen Initiierung.

Folglich konnte diese Untersuchung nachweisen, daß sich durch US-Einwirkung auf den oxidierenden Sauerstoff aufgrund höherer Initiierungsgeschwindigkeit der Oxidationsprozeß beschleunigen läßt. Sie läßt jedoch keine Beeinflussung der Oxidationsproduktzusammensetzung zu.

Höhere Selektivität der Flüssigphasenoxidationen ist eines der Hauptziele in der heutigen chemischen Verfahrenstechnik. Eine Möglichkeit besteht darin, Geschwindigkeit und Selektivität der Oxidationsprozesse dadurch zu steigern, indem homogene Katalysatoren auf der Basis von Metallverbindungen unterschiedlicher Valenz (VMUV) verwendet werden. Leider führt der Einsatz von "klassischen" Katalysatoren wie Kobalt- und Mangan-Verbindungen selten zu einer starken Selektivität. Diese Katalysatoren bilden aufgrund ihrer hohen Aktivität Komplexe praktisch mit allen sauerstoffhaltigen Verbindungen und beschleunigen damit die unerwünschten Umwandlungen aller Zwischensubstanzen [7].

Deshalb gilt als ein Prinzip zur Schaffung selektiver katalytischer Systeme, daß man ganz gezielt auswählt, welcher Art das zentrale Metallion ist, das sich von den "klassischen" Katalysatoren im Redox-Potenzial, seiner Polarität, den sterischen Kennwerten, der Bindungsfestigkeit im Metallkomplex und Elektronenaffinität unterscheidet [8]. Denkbare Ausgangsmaterialien scheinen Seltenerdmetalle zu sein, insbesondere Cerium-Verbindungen, die unter den Lanthanoiden am verbreitetsten sind und besondere Eigenschaften besitzen [9, 10].

Die selektive Oxidation von  $\alpha$ -Alkylacroleinen bis zu den entsprechenden, als Ausgangsstoffe in der Produktion von Acryl-Polymeren eingesetzten Säuren ist für die industrielle erdölverarbeitende Chemie von besonderem Interesse [11]. Im

Unterschied zu der Oxidation gesättigter Aldehyde ist die Oxidation der  $\alpha$ -Alkylacroleine dadurch erschwert, daß in ihnen Moleküle von zwei Reaktionszentren vorhanden sind: von der Carbonylgruppe und der damit verknüpften Doppelbindung.

Dies führt zu einer verminderten Oxidations-Selektivität für  $\alpha$ -Alkylacrolein-Säuren, infolge der Bildung von Polyperoxyd-Verbindungen und ihrer Zerfallsprodukte. Untersucht man die Oxidation von Methylacrolein in Gegenwart von Kobalt-, Mangan- und Chrom-Salzen, so stellt man fest, daß diese Katalysatoren einerseits die Bildung von Methacrylsäure beschleunigen, andererseits aber in noch stärkerem Maße zur Bildung von Nebenprodukten beitragen [12].

Durch Untersuchung der Oxidation von Methyl- und Ethylacroleinen in Gegenwart von Acetaten, Butyraten, Acetylacetonaten und Stearaten von Ce(III) und Ce(IV) wurde von uns festgestellt, daß man durch Verwendung der o.g. Katalysatoren den Ertrag an  $\alpha$ -Alkylacrylsäuren um das 1,5 - 2fache steigern kann. (Tab. 2).

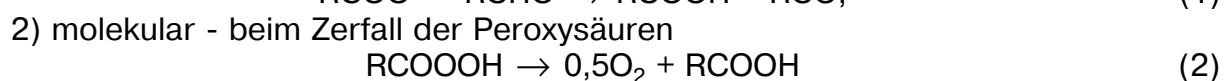
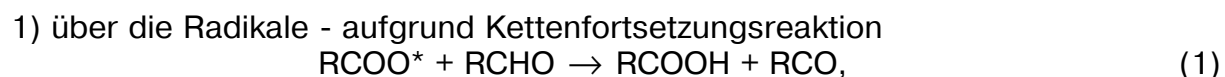
Tabelle 2

**Methylacrolein-Oxidation**

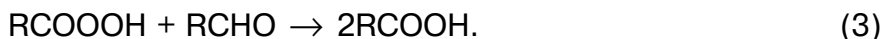
[RCHO] = 5,5 mol/l, T = 303 K, Lösungsmittel - Benzol

Katalysator	$W_{O_2} \cdot 10^4$ , mol/(l's)	[Kat.] · 10 <sup>3</sup> , mol/l	Säure- Selektivität, %	Aldehyd-Kon- version, mol/l	Oxidationszeit, $\tau$ , min
-	0,65 ± 0,02	-	54,0	20,5	280
Ce(AcO) <sub>2</sub>	5,3 ± 0,2	2,3	46,5	28,5	220
Ce(AcO) <sub>3</sub>	1,4 ± 0,1	4,8	73,5	43,9	250
Ce(AcO) <sub>4</sub>	1,6 ± 0,1	4,8	74,0	44,0	240

Für eine genauere Untersuchung der katalytischen Wirkung der Cer-Verbindungen im Prozess Radikal-Kette bei der Oxidation von  $\alpha$ -Alkylacroleinen wurde geprüft, welchen Einfluß sie auf die Bildung von speziellen Produkten haben. Bei der Flüssigphasenoxidation von  $\alpha$ -Alkylacroleinen entstehen Acrylsäuren nach zwei Möglichkeiten [13]:



und nach der Baeyer-Villiger-Umlagerung



Die Analyse der Zerfallskinetik der Peroxymethylacryl-, Peroxyethylacryl- und Peroxybuttersäure in Gegenwart der o.g. Katalysatoren auf der Basis von Ce(III) und Ce(IV) zeigte, daß es - verglichen mit den Kobalt- und Mangan-Verbindungen - beträchtliche Unterschiede in den kinetischen Abhängigkeiten gibt [14]. Die Geschwindigkeitskonstanten des Brutto-Zerfalls der untersuchten Peroxysäuren in Gegenwart von Cer-Verbindungen sind halb so hoch als bei der Katalyse mit Kobalt- und Mangan-Katalysatoren. Der Anteil des Radikal-Zerfalls ist dementsprechend um das 15 - 20fache geringer. Durch vergleichende UV-Spektroskopie gelöster Cer-Verbindungen wurde festgestellt, daß sich Cer-Verbindungen sowohl in einem oxidierenden Aldehyd als auch in einer Peroxysäure-Lösung vollständig in gelöstem Zustand befinden. Dies beweist, daß im Zyklus der Valenzumwandlungen des Katalysators auf der Basis von Cerium-Verbindungen die Reaktionsgeschwindigkeit RCOOOH mit  $\text{Me}^{n+1}$  wesentlich größer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit RCOOOH mit  $\text{Me}^n$ , d.h. die Reduktion Ce(III) zu Ce(IV) ist nicht reversibel.

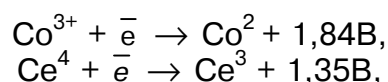
Diese Schlußfolgerung wird dadurch bestätigt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxysäuren in Gegenwart des ursprünglich eingebrachten Ce(III) annähernd 50fach niedriger ist als bei Ce(IV) [11].

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Acetate und Acetylacetonate von Ce(III) - im Unterschied zu den *d*-Übergangsmetallen (Co, Mn), welche die Peroxysäuren aktiv umsetzen - die molekulare Oxidationsreaktion der  $\alpha$ -Alkylacroleine durch die aliphatischen Peroxysäuren beschleunigen.

In Gegenwart von Kobaltacetat kommt es zu einem schnellen Zerfall der Peroxysäuren sowohl nach einer Radikalreaktion auch Homolyse (2) unter Verlust an aktivem Sauerstoff. Die Geschwindigkeitskonstanten der Methacrylsäurebildung und des Peroxysäureverbrauchs nehmen bei Zugabe von Ceriumacetat ins Reaktionsgemisch im gleichen Sinne zu, was den katalytischen Einfluß von Ce(IV) auf die Reaktion (3) beweist. Die katalytische Wirkung von Ce(IV) bei den Oxidationsreaktionen der  $\alpha$ -Alkylacroleine durch Peressigsäure läßt sich ebenfalls dadurch erklären, daß die Energiebarriere der Reaktion um ca. 15 kJ/mol abnimmt.

Die Katalyse verläuft normalerweise über ein Bildungsstadium von Zwischenkomplexen mit partieller Ladungsübertragung zwischen Katalysator und Ausgangssubstanz, Reaktionszwischen- und -endprodukten, die zur Aktivierung der Reaktionssubstanzen führen. Die zu beobachtenden Unterschiede im Verhalten der Kobalt- und Manganverbindungen (*d*-Metalle) sowie von Ce(III), (IV) (*f*-Metall) in den Zerfallsreaktionen der Peressigsäuren und den Oxidationsreaktionen der  $\alpha$ -Alkylacroleine läßt sich offensichtlich durch die Größe des Redoxpotentials des Systems  $\text{Me}^{n+1}/\text{Me}^n$  erklären:





als auch durch die Koordinationseigenschaften der Verbindungen dieser Metalle [15]. Der Unterschied in den Komplexbildungseigenschaften der nicht besetzten *d*- und *f*-Orbitale der Kobalt- und Cer-Verbindungen erklärt den Unterschied in den Koordinationswechselwirkungen zwischen dem Zentralion des Metalls und dem neutralen Molekül des Substrats im Übergangsmetallkomplex.

Peroxy Säure und die Verbindungen des *d*-Übergangsmetalls bilden miteinander einen Komplex, in dessen innerer Koordinationssphäre das Substrat "aktiviert" wird. Bei den Kobalt- und Manganverbindungen kommt es aufgrund des hohen Wertes des Oxidationspotentials des Metalloxidsalzes während der Komplexbildung zur "Hyperaktivierung" der Peroxygruppe der Peroxy Säure, die eindeutig zu ihrem homolytischen Zerfall unter Radikalbildung führt. Die Bildung eines Anteils an Acyloxyl- und Peracylradikale bei der Oxidation der  $\alpha$ -Alkylacroleine in Gegenwart von Kobalt- und Mangankatalysatoren fördert die Zunahme des Ertrags an Polyperoxydnebenverbindungen, die nach dem Radikalmechanismus gebildet werden.

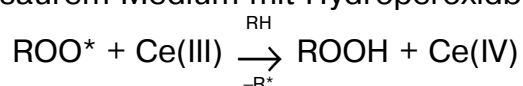
Bei der Katalyse der Ce(IV)-Verbindungen ist der sich als Zwischenstufe bildende Komplex (Peroxy Säure-Cerium) offensichtlich thermodynamisch stabiler. Dabei wird das Peroxy Säuremolekül in einem solchen Metallkomplex nicht so stark aktiviert wie bei Kobalt, was günstigere Bedingungen zur selektiven Reaktionsbeschleunigung der Peroxy Säure mit dem Aldehyd schafft. Die Wechselwirkung (Übergangsmetall - Peroxidverbindung) und die thermodynamischen Parameter der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Bindungen, die sich in solchen Zwischenkomplexen bilden, sind bislang jedoch noch nicht ausreichend untersucht [16]. Dies erlaubt es uns nicht, Besonderheiten und Mechanismus der katalytischen Wirkung der Ce(IV)-Verbindungen in Baeyer-Villiger-Reaktionen bei der Oxidation der  $\alpha$ -Alkylacroleine zu erklären.

Die katalytische Oxidation von Cyclohexan (CH) zu Cyclohexanol (COL) und Cyclohexanon (CON) ist ein vielstufiger Vorgang, der der Gewinnung von Polyamidfasern zugrunde liegt. In Gegenwart eines Industriekatalysators - Kobalt-naphthenat - erreicht man geringe Relationen von COL/CON, etwa 1,6 - 1,7. Außerdem ist ein Nachteil dieses Katalysators seine geringe CH-Konversion (4 - 5 %), was einen beträchtlichen Energieaufwand bei der Trennung der Produkte erfordert. Die Gesamtselektivität für COL und CON beträgt 75 - 78 % und dabei bildet sich außer den beabsichtigten Produkten eine riesige Vielzahl von sauerstoffhaltigen Nebenverbindungen. Für eine höhere Produktion an Amidfasern auf der Basis von Adipinsäure und Hexamethyldiamin, deren Rohstoff COL ist, ist es erforderlich, neue katalytische Systeme zu entwickeln, mit denen sich der COL-Ertrag steigern läßt.

Die Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen V - VI und die Zweikomponentenkatalysatoren auf deren Basis katalysieren die CH-Oxidation unter

überwiegender CON-Bildung infolge Spaltung des Hydroperoxyds in Keton [17, 18]. Die Untersuchung der Kinetik der Produktabscheidung der CH-Flüssigphasenoxidation in Gegenwart von  $(0,5 - 2) \cdot 10^{-3}$  mol/l Stearate und Ce(III), (IV)-Naphthenate zeigte [19], daß die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses in Gegenwart dieser Verbindungen 2 -3 mal niedriger ist als in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Co(II). Bei einem Gehalt von  $[CeSt_3] = 0,83 \cdot 10^{-3}$  mol/l beträgt die CH-Verbrauchsgeschwindigkeit (bis zu einer Konversion von 1 %) im Anfangsstadium  $(7 - 9) \cdot 10^{-5}$  mol/l(l · s), und in Gegenwart der gleichen Menge  $CoNaf_2$   $(2,2 - 2,6) \cdot 10^{-4}$  mol/l(l · s). Bei 408 - 418 K verläuft die Oxidation mit einer Inkubationsperiode, deren Dauer mit zunehmender Konzentration der Ce(III), (IV)-Verbindungen steigt.

Eine bemerkenswerte Besonderheit der CH-Oxidation in Gegenwart von Cer-Verbindungen ist die starke Cyklohexylhydroperoxid-Bildung (CHHP): Zum Zeitpunkt der maximalen CHHP-Abscheidung beträgt ihre Konzentration 0,09 mol/l bei einer Selektivität von 31,6 % und einer CH-Konversion von 3 %. Eine solche Art der CHHP-Abscheidung beweist die Wechselwirkung von Ce(III) mit dem Peroxyradikal in saurem Medium mit Hydroperoxidbildung [20]:



und die niedrige Ce(III), (IV)-Aktivität in den Zerfallsreaktionen der Peroxyverbindungen [13].

Im Anfangsstadium der CH-Oxidation bildet sich in Gegenwart von  $CeSt_3$  hauptsächlich Alkohol. Dabei beträgt die COL/CON-Relation 2,4 - 2,7 bei einer CH-Konversion von bis zu 3 %.

Über das umfangreiche zusammengestellte Versuchsmaterial kann man nach der CH-Oxidationskatalyse feststellen, daß eine grundsätzliche Veränderung der Art des Industrie-Katalysators nicht möglich ist: Kobaltverbindungen besitzen eine hohe katalytische Aktivität und stellen eine unabdingliche Komponente dar. Wenn sie nicht vorhanden sind, verschlechtert sich die Qualität des Oxidationsproduktes.

Bei der Flüssigphasenoxidation organischer Verbindungen liegt die katalytische Aktivität binärer Systeme bekanntlich häufig über der der individuellen Komponenten, was durch die Bildung aktiver Me-Me-Komplexe bedingt ist, die sowohl die Ablaufgeschwindigkeit im Gesamten als auch in den einzelnen Verlaufsstadien beeinflussen können [20 - 22]. Hinsichtlich der hohen CHHP-Selektivität (45 - 80 %) im Anfangsabschnitt der Oxidation bei der Katalyse von  $CeSt_3$  und der bedeutenden COL/CON-Relation stellte die Untersuchung der Oxidation von Cyclohexan in Gegenwart des binären Katalysators auf der Basis von  $CeSt_3$  und  $CoNaf_2$  eine interessante Frage dar.

Die Experimente zur Cyclohexan-Oxidation mit  $\text{CeSt}_3$ ,  $\text{CoNaf}_2$  und ihren Gemischen bei 423 K und  $P = 0,8 \text{ MPa}$  zeigten, daß man bei gemeinsamer Katalysatorwirkung einen synergetischen Effekt feststellt:

	$\text{CeSt}_3$	$\text{CoNaf}_2$	$\text{CeSt}_3 + \text{CoNaf}_2 (1:1)$
$W_{\text{O}_2} \cdot 10^4, \text{ mol}/(\text{l}\cdot\text{s})$	0,65	1,85	2,10

Fügt man  $\text{CeSt}_3$  als Zusatz zu  $\text{CoNaf}_2$  bei, so führt dies zu einer synergetischen Steigerung an Alkoholausbeute. Die COL-Selektivität nimmt von 43,6 auf 55 % zu, die Keton-Selektivität nimmt von 30,6 auf 26,1 % ab (Tab. 3).

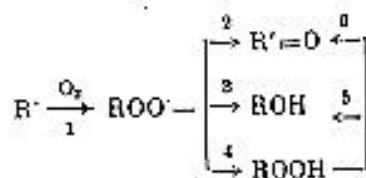
Tabelle 3

**Cykylohexan-Oxidation in Gegenwart individueller und des Zweikomponenten-Co-Ce-Katalysators**

Gesamtkonzentration der Katalysatoren  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $\text{CeSt}_3 : \text{CoNaf}_2 = 1:1 \text{ (mol)}$

Katalysator	$\tau, \text{ min}$	Produktbildungsselektivität, mol.%				CH-Konversion, mol.%
		CHHP	CON	COL	Nebenprodukte	
Autoxidation	260	20,2	25,0	30,9	23,8	4,8
$\text{CoNaf}_2$	30	5,8	30,6	43,6	19,4	4,3
$\text{CeSt}_3$	45	32,9	17,2	34,7	14,9	1,9
$\text{CONaf}_2 + \text{CeSt}_3$	30	3,8	26,1	55,0	15,0	6,2

Die Keton- und Alkohol-Bildung bei der CH-Oxidation verläuft parallel-seriell über Peroxyradikal und CHHP:



Zur Einschätzung der Funktion der Peroxyradikale und CHHP bei der Bildung der gewünschten Produkte wählten wir ein Verfahren, das in der Arbeit [22] für

das Anfangsstadium der Oxidation vorgeschlagen wurde, wo die CHHP-Bildungsgeschwindigkeit größer ist als ihre Zerfallsgeschwindigkeit.

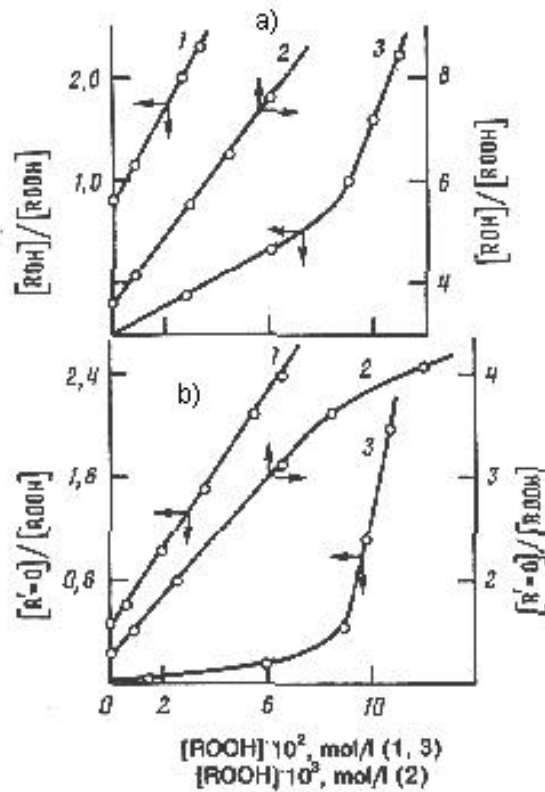


Abb. 3. Abhängigkeit des Verhältnisses  $[ROH]/[ROOH]$  (a) und  $[R=O]/[ROOH]$  (b) bei der Oxidation von Cyclohexan in Gegenwart von Kobaltnaphthenat (1), Kobaltnaphthenat und Cerstearat (2) sowie Cerstearat (3) von der Cyclohexylhydroperoxydkonzentration. Temperatur 423 K, Druck 0,8 MPa

Die Ergebnisse nach Auswertung der kinetischen Kurven für die Alkohol- und Keton-Abscheidung in Abhängigkeit  $[P]_i/[ROOH]$  von  $[ROOH]$  (Abb. 3) beweisen, daß sich COL und CON in Gegenwart von Cer-Stearaten im Anfangsstadium der katalytischen Oxidation ausschließlich aus CHHP bilden. Bei der Katalyse mit Kobalt verläuft ihre Bildung parallel zur Katalysatorreaktion mit CHHP und dem Peroxyradikal [23]. In Gegenwart eines binären Systems erfolgt die Bildung der gewünschten Produkte ebenfalls parallel auf zwei Weisen, jedoch ist der Beitrag der Reaktionen (2) und (3) zur COL- und CON-Bildung über das Peroxyradikal geringer als beim Kobaltnaphthenat. Fügt man Zusätze von Ce(III) zum Kobaltkatalysator hinzu, verschiebt sich die COL- und CON-Bildung zugunsten

der Kettenreaktion über CHHP. Den höheren COL-Ertrag in Gegenwart des Co-Ce-Katalysators kann man offensichtlich durch den partiellen Beitrag einer jeden Komponente folgendermaßen erklären: die Cer-Verbindungen fördern die CHHP-Bildung, und Kobaltnaphthenat reagiert schnell mit den Cyclohexylperoxyradikalen und spaltet CHHP selektiv unter überwiegender Bildung von Cyclohexanol.

Somit ist die Ultraschallkavitation eine der neuesten und vielversprechenden Methoden zur Initiierung der Oxidationsvorgänge organischer Verbindungen. Die hohe Initiierungsgeschwindigkeit, die zu Beginn des Prozesses erzeugt wird, stellt sicher, daß der Prozess im Gesamten schnell abläuft; der Ultraschalleinfluß wirkt sich jedoch im Wesentlichen auf das Initiierungsstadium aus und für die gewünschte Regulierung der Produktzusammensetzung und zur Steigerung der Selektivität des Prozesses muß man Katalysatoren und katalytische Systeme einsetzen.

Am Beispiel der katalytischen Flüssigphasenoxidation der  $\alpha$ -Alkylacroleine und von Cyclohexan wurde gezeigt, daß man in Gegenwart von Co(II)- und Ce(III)-Verbindungen, die sich in ihrer Aktivität und ihren Koordinationseigenschaften stark unterscheiden, die Produktzusammensetzung durch Veränderung der Reaktionsweisen regulieren kann, was auch eines der Prinzipien zur Steigerung der Selektivität der Oxidationsvorgänge ist.

## LITERATUR

[1] Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. Учебное пособие для вузов. Москва: Высшая школа, 1984, 272 стр.

*Margulis, M/il'ja/ A/rkad'evič/ Osnovy zvukochimii. Chimčeskie reakcii v akustičeskich poljach. Učebnoe posobie dlja vuzov. Moskva: Vysšaja škola, 1984, 272 S.*

*/Principles of acoustic chemistry. Chemical reactions in acoustical fields. Textbook; russ./*

[2] Мокрый Е.Н., Реутский В.В., Старчевский В.Л. Физико-химические особенности действия ультразвука в реакциях жидкофазного окисления альдегидов. - Доклды. Академия наук Украинской ССР. Серия Б: Геология, геофизика, химия и биология. Киев, (1986), 7, стр. 36 - 38.

*Starčevskij, V.L.; Reutskij, V.V.; Mokryj, E.N.: Fiziko-chimičeskie osobennosti dejstvija ul'trazvuka v reakcijach židkofaznogo okislenija al'degidov. - In: Doklady. Akademija nauk Ukrainskoj SSR. Serija B: Geologija, geofizika, chimija i biologija. Kiev, (1986), Nr 7, S. 36 - 38.*

*/Physikalisch-chemische Eigenschaften der Ultraschallwirkung in der Flüssigphasenoxidation der Aldehyde; russ./*

[3] Старчевский В.Л., Василина Т.В., Пришляк Б.С., Мокрый Е.Н. Кинетические закономерности жидкофазного окисления альдегидов при воздействии ультразвука. - Вестник. Львовский политехнический институт. Львов, (1982), 163, стр. 117 - 119.

*Starčevskij, V.L.; Vasilina, T.V.; Prišljak, B.S.; Mokryj, E.N.*: Kinetičeskie zakonomernosti židkofaznogo okislenija al'degidov pri vozdejs'tvii ul'trazvuka. - In: Vestnik. L'vovskij politehničeskij institut. L'vov, (1982), Nr 163, S. 117 - 119.

/Kinetic principles of liquid-phase oxidation of aldehydes under the action of ultrasound; russ./

[4] *Старчевский В.Л., Василина Т.В., Грундель Л.М., Мокрый Е.Н., Маргулис М.А.* Изучение процессов окисления органических соединений в поле ультразвуковых волн. 3. Механизм зарождения и обрыва цепей при окислении уксусного альдегида под действием ультразвука. - Журнал физической химии. 58 (1984), 8, стр. 1940 - 1944.

*Starčevskij, V.L.; Vasilina, T.V.; Grundel', L.M.; Mokryj, E.N., Margulis, M.A.*: Izučenie processov okislenija organičeskich soedinenij v pole ul'trazvukovyh voln. 3. Mehanizim zaroždenija i obryva cepej pri okislenii uksusnogo al'degida pod dejstviem ul'trazvuka. - In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 58 (1984), Nr 8, S. 1940 - 1944.

Engl.: Study of the oxidation of organic compounds in an ultrasonic field. 3. Mechanism of chain initiation and breaking in the oxidation of acetaldehyde under the influence of ultrasound. - In: Russian journal of physical chemistry. London, 58 (1984), Nr 8, S. 1181 - 1184.

[5] *Реутский В.В., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н.* Кинетические особенности окисления циклогексана в поле ультразвуковых волн. Вестник. - Львовский политехнический институт. Львов, 211 (1986), стр. 122 - 124.

*Reutskij, V.V.; Starčevskij, V.L.; Mokryj, E.N.*: Kinetičeskie osobennosti okislenija ciklogeksana v pole ul'trazvukovyh voln. - In: Vestnik. L'vovskij politehničeskij institut. L'vov, 211 (1986), S. 122 - 124.

/Kinetics of oxidation of cyclohexane in ultrasonic radiation; russ./

[6] *Мокрый Е.Н., Василина Т.В.* Возможные пути образования кротоновой кислоты при окислении кротонового альдегида в поле ультразвуковых волн. - Акустическая кавитация и применение ультразвука в химической технологии. Всесоюзный научный симпозиум. Тезисы докладов. Славское, 1985, стр. 53.

*Vasilina, T.V.; Mokryj, E.N.*: Vozmožnye puti obrazovanija krotonovoj kisloty pri okislenii krotonovogo al'degida v pole ul'trazvukovyh voln. - In: Akustičeskaja kavitacija i primenenija ul'trazvuka v chimičeskoj tehnologii. Vsesojuznyj naučnyj simpozium. Tezisy dokladov. Slavskoe, 1985, S. 53.

/Mögliche Bildungsweisen für Crotonsäure bei Oxidation von Crotonaldehyd im Ultraschallfeld; russ./

[7] *Эмануэль Н.М.* Проблемы селективности химических реакций. - Успехи химии. 47 (1976), 8, стр. 1329 - 1396.

*Emanuel', N.M.*: Problemy selektivnosti chimičeskich reakcij. - In: Uspechi chimii. Moskva, 47 (1976), Nr 8, S. 1329 - 1396.

Engl.: The problems of selectivity of chemical reactions. - In: Russian chemical reviews. London, 47 (1976), Nr 8, S. 705 - 741.

[8] *Эмануэль Н.М.* 80-е годы. Теория и практика жидкофазного окисления органических веществ. - 12 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Пленарный доклад. Москва, 1984, стр. 141 - 154.

*Emanuel', N.M.*: 80-e gody. Teorija i praktika židkofaznogo okislenija organičeskich veščestv. - In: 12 Mendeleevskij s'ezd po obščej i prikladnoj chimii. Plenarnyj doklad. Moskva, 1984, S. 141 - 154.

/Theorie und Praxis der Flüssigphasenoxidation organischer Substanzen; russ./

[9] *Козлов М.С., Черчес Х.А., Майорова М.В., Каризно А.У.* Ароматические углеводороды. - Каталические свойства редкоземельных металлов. (Аннотированная библиография). Минск: Наука и техника, 1977, стр. 86 - 87.

*Kozlov, M.S.; Čerčes, Ch.A.; Majorova, M.V.; Karizno, A.U.:* Aromatičeskie uglevodorody. - In: Katalitičeskie svojstva redkozemel'nych metallov. (Annotirovannaja bibliografija). Minsk: Nauka i tehnika, 1977, S. 86 - 87.

/Aromatische Kohlenwasserstoffe; russ./

[10] *Корсак Н.И., Супиченко Г.Н., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И.* Жидкофазное окисление алифатических кетонов до кислот в присутствии солей стеаратов кобальта и церия. - Известия Академии наук Белорусской ССР. Минск, (1979), 4, стр. 33 - 36.

*Korsak, N.I.; Supičenko, G.N.; Agabekov, V.E.; Mickevič, N.I.:* Židkofaznoe okislenie alifatičeskich ketonov do kislot v prisutstvii solei stearatov Co(II) i Ce(III). - In: Izvestija Akademija nauk Belorusskoj SSR. Serija chimičeskich nauk. Minsk, (1979), Nr 4, S. 33 - 36.

/Liquid-phase oxidation of aliphatic ketones to acids in the presence of mixtures of cobalt and cerium stearates; russ./

[11] *Мокрый Е.Н., Супрун В.Я.* Влияние солей церия на некоторые элементарные стадии процесса жидкофазного окисления алифатических альдегидов. Кинетические модели жидкофазных реакций. - Химическая кинетика в катализе. Сборник научных трудов. Черногоровка, 1985, стр. 98 - 103. (Академия наук СССР. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского. Институт химической физики)

*Mokryj, E.N.; Suprun, V.Ja.:* Vlijanie solej cerija na nekotorye elementarnye stadii processa židkofaznogo okislenija alifatičeskich al'degidov. - In: Chimičeskaja kinetika v katalize. Kinetičeskie modeli židkofaznych reakcij. Sbornik naučnych trudov. Otvetstv.red. W.L. Kiperman. Černogolovka, 1985, S. 98 - 103. (Akademija nauk SSSR. Institut organičeskoj chimii im. N.L. Zelinskogo. Institut chimičeskoj fiziki)

/Einfluß der Cer-Salze auf einige Anfangsstadien der Flüssigphasenoxidation der aliphatischen Aldehyde; russ./

[12] *Кошель Г.Н., Фарберов М.И., Москвичев Ю.А.* Окисление метакролеина в метакриловую кислоту в присутствии солей металлов переменной валентности. - Журнал прикладной химии. 37 (1964), стр. 2287 - 2294.

*Farberov, M.I.; Košel', G.N.; Moskvičev, Ju.A.:* Okislenie metakroleina v metakrilovuju kislotu v prisutstvii solej metallov peremenoj valentnosti. - In: Žurnal prikladnoj chimii. Moskva, 37 (1964), S. 2287 - 2294.

Engl.: Oxidation of methacrolein to methacrylic acid in presence of variable-valence metals. - In: Journal of applied chemistry of the USSR. New York, 37 (1964), Nr 10, S. 2254 - 2260.

[13] *Ятчишин И.И., Черняк Б.И., Маршалок Г.А.* Особенности окисления  $\alpha$ -алкил-акролеинов. - Кинетика и катализ. 23 (1982), 1, стр. 206.

*Jatčišin, I.I.; Černjak, B.I.; Maršalok, G.A.:* Osobennosti okislenija  $\alpha$ -alkil-akroleinov. - In: Kinetika i kataliz. Moskva, 23 (1982), Nr 1, S. 206.

Engl.: Kinetics and mechanism of  $\alpha$ -alcyllacrolein oxidation. - In: Kinetics and catalysis. New York, 23 (1982), Nr 2, S. 172 - 175.

[14] *Мокрый Е.Н., Супрун В.Я., Мельник С.Р., Кучер Р.В.* Распад алифатических перокси кислот в присутствии соединений металлов переменной валентности. - Доклады Академии наук Украинской ССР. Серия Б. Киев, (1986), 3, стр. 38.

*Mokryj, E.N.; Suprun, V.Ja.; Mel'nik, S.R.; Kučer, R.V.:* Raspad alifatičeskich peroksis kislot v prisutstvii soedinenij metallov peremenoj valentnosti. - In: Doklady Akademija nauk Ukrainskoj SSR. Serija B. Geologija, geofizika, chimija i biologija. Kiev, (1986). Nr 3, S. 38 - 41.

/Zerfall aliphatischer Peroxysäuren in Gegenwart von Metallen unterschiedlicher Valenz; russ./

[15] Долгоплоск Б/орис/ А/лександрович/, Тиньякова Е/лена/ И/вановна/ Генерирование свободных радикалов. Москва: Наука, 1983.

*Dolgorplosk, B/oris/ A/leksandrovič/; Tin'jakova, E/lena/ I/vanovna/* Generirovanie svobodnykh radikalov i ich reakcij. Moskva: Nauka, 1982, 252 str. (Akademija nauk SSSR. Institut neftechimičeskogo sinteza im. A.V. Topčieva)

/Generierung freier Radikale und ihrer Reaktionen; russ./

[16] Жаворонков Н.М., Моисеев И.И. Координационная химия и металлокомплексный катализ. - Координационная химия. 4 (1978), 6, стр. 803.

*Žavoronkov, N.M.; Moiseev, I.I.* Koordinacionnaja chimija i metallokompleksnyj kataliz. - In: Koordinacionnaja chimija. 4 (1978), Nr 6, S. 803 - 819.

/Koordinationschemie und Metallkomplekxkatalyse; russ./

[17] Чичагов В.Н., Соляников В.М., Бондаренко Т.Т., Ткачева Г.А., Жаворонков А.П., Денисов Е.Т. Кинетика окисления циклогексана в присутствии солей хрома. - Нефтехимия. 20 (1980), 4, стр. 559 - 567.

*Čičagov, V.N.; Soljanikov, V.M.; Bondarenko, T.T.; Tkačeva, G.A.; Žavoronkov, A.P.; Denisov, E.T.* Kinetika okislenija ciklogeksana v prisutstvii solej chroma. - In: Neftechimija. Moskva, 20 (1980), Nr 4, S. 559 - 567.

Engl.: Kinetics of oxidation of cyclohexane in the presence of chromium salts. - In: Petroleum chemistry U.S.S.R. London, 20 (1980), Nr 4. /Kurzfassung/

[18] Пустарнакова Г.Ф., Соляников В.М. Окисление циклогексана, катализируемое соединениями ванадия. - Нефтехимия. 15 (1975), 1, стр. 124 - 129.

*Pustarnakova, G.F.; Soljanikov, V.M.* Okislenie ciklogeksana, katalizirovannaja soedinenijami vanadija. - In: Neftechimija. Moskva, 15 (1975), Nr 1, S. 124 - 129.

/Oxidation von Cyclohexan, katalysiert durch Vanadium-Verbindungen; russ./

[19] Денисов Е.Т. Окислительно-восстановительные реакции атомов и радикалов с ионами в растворе. - Успехи химии. 40 (1971), 1, стр. 43 - 63.

*Denisov, E.T.* Okislitel'no-vosstanovitel'nye reakcii atomov i radikalov s ionami v rastvore. - In: Uspechi chimii. Moskva, 40 (1971), Nr 1, S. 43 - 63.

Engl.: Redox reactions of atoms and radicals with ions in solution. - In: Russian chemical reviews. London, 40 (1971), Nr 1, S. 24 - 33.

[20] Петкевич Т.С., Колешко Л.В., Коваленко Н.А., Мицкевич Н.И. Окисление циклогексана в присутствии стеарата алюминия и его смесей со стеаратами кобальта и хрома. - Нефтехимия. 24 (1984), 3, стр. 404 - 407.

*Petkevič, T.S.; Koleško, L.V.; Kovalenko, N.A.; Mickevič, N.I.* Okislenie ciklogeksana v prisutstvii stearata aljuminija i ego smesej so stearatami kobal'ta. - In: Neftechimija. Moskva, 24 (1984), Nr 3, S. 404 - 407.

Engl.: Oxidation of Cyclohexane in the presence of aluminium stearate and its mixtures with cobalt and chromium stearates. - In: Petroleum chemistry U.S.S.R. London, 24 (1984), Nr 3, S. 115. /Kurzfassung/

[21] Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И., Корсак Н.И., Федорищева М.Н., Космачева Т.Г., Супиченко Т.Н. Двухстадийный способ получения синтетических жирных кислот жидкофазным окислением парафиновых углеводородов. - Нефтехимия. 22 (1982), 4, стр. 528 - 530.

*Agabekov, V.E.; Mickevič, N.I.; Korsak, N.I.; Fedoriščeva, M.N.; Kosmaheva, T.G.; Supičenko, T.N.* Dvuchstadijnij sposob polučenija sintetičeskich žirnych kislot židkofaznym okisleniem parafinovykh uglevodorodov. - In: Neftechimija. Moskva, 22 (1982), Nr 4, S. 528 - 530.



Engl.: Two-stage method of preparing synthetic aliphatic acids by liquid-phase oxidation of paraffinic hydrocarbons. - In: Petroleum chemistry U.S.S.R. London, 22 (1982), Nr 4, S. 178. /Kurzfassung/

[22] Федорищева М.Н., Агабеков В.Е., Крылова С.В., Щербак А.Н., Мицкевич Н.И. Распад гидропероксидов *n*-пентадецила в присутствии смеси стеаратов хрома и никеля. - Известия Академия наук Белорусской ССР. Серия химическая. Минск, (1986), 1, стр. 22 - 25.

*Fedoriščeva, M.N.; Agabekov, V.E.; Krylova, S.V.; Ščerbak, A.N.; Mickevič, N.I.:* Raspad gidroperoksidov *n*-pentadecila v prisutstvii smesi stearatov chroma i nikelja. - In: Izvestija Akademija nauk Belorusskoj SSR. Serija chimičeskaja. Minsk, (1986), Nr 1, S. 22 - 25.

/Zerfall der *n*-Pentadecyl-Hyperperoxyde in Gegenwart eines Gemisches aus Chrom-Nickel-Stearaten; russ./

[23] Семенченко А.Е., Соляников В.М., Денисов Е.Т. Реакция циклогексилперокси-радикалов со стеаратами переходных металлов. - Журнал физической химии. 47 (1973), 5, стр. 1148 - 1151.

*Semenčenko, A.E.; Soljanikov, V.M.; Denisov, E.T.:* Reakcija ciklogeksilperoksi-radikalov so stearatami perechodnych metallov. - In: Žurnal fizičeskoj chimii. 47 (1973), Nr 5, S. 1148 - 1151.

Engl.: Reaction of cyclohexylperoxy-radicals with transition metal stearates. In: Russian journal of physical chemistry. London, 47 (1973), Nr 5, S. 651 - 653.

Polytechnisches Institut L'vov

Redaktionseingang 28.7.1986

Stuttgart, den 25. Oktober 1995

übersetzt von

Ottmar Pertschi  
(Dipl.-Übersetzer)