

К вопросу о каталитическом окислении толуола в паровой фазе.

Среди многих способов получения бензальдегида имеет большой интерес возможность добывания его путем непосредственного окисления толуола кислородом воздуха в присутствии катализаторов, т. к. здесь, при благоприятном течении процесса можно ожидать весьма выгодных условий для работы. Между тем эта реакция, нашедшая столь большое техническое применение во многих случаях, весьма мало разработана по отношению к затронутому вопросу об окислении толуола.

Проф. Н. Н. Ворожцов в своей книге „Основы синтеза красителей“, уделяя довольно много места описанию различных способов получения бензальдегида, отмечает малую разработанность вопроса о непосредственном окислении углеводородов с алкилами в ядре вообще и говорит, что в этом направлении предстоит еще много работы. Действительно, в литературе имеется не много материалов по данному вопросу. Так у Beilstein'a ¹⁾ находим: „при многочасовом нагревании на водяной бане толуола с NiO при $T = 100^\circ$, получается бензальдегид и бензойная кислота...“ — „Для окисления толуола идут также соли церия или двуокись церия с 60%-ой H_2SO_4 ; при $T = 90^\circ$ получается бензальдегид, небольшое количество фенил-толил-метана и антрахинон“. По Коновалову при нагревании до 130° в трубках толуола и HNO_3 (уд. в. 1.07) в течение 5 часов выделяется бензойная кислота и немного масла, которое перегоняется между $109-111^\circ$ и имеет запах бензальдегида.

Что касается собственно каталитического окисления толуола в паровой фазе, по этому поводу имеется указание Loew ⁽¹¹⁾, наблюдавшего образование бензальдегида при пропускании смеси паров толуола с воздухом через нагретую CuO . Далее Beilstein ⁽¹¹¹⁾, основываясь на патентной литературе говорит, что бензальдегид получается при пропускании паров толуола и воздуха над раскаленной платиновой проволокой, а также, что при пропускании той-же смеси через трубку, содержащую нагретый азбест с аммонийно-ванадиевой солью получается альдегид, бензойная кислота и антрахинон. В германских патентах №№ 168291, 203848 и 208348 также указывается на возможность получения бензальдегида при пропускании смеси паров толуола и воздуха (иногда также вместе с водяным паром) над пемзой, на которой отложены окислы Cu , Fe , Ni , при T около 150° , а также над углем и торфом при $T: 150-300^\circ$ (?).

В Ch. Zentralblatt (1923 г. В. II, S. 745) приводится более подробное описание английских патентов № № 189081 и 189107 (1922 г.). Здесь говорится, что „ароматические углеводороды с алкилами в ядре в парообразном состоянии с кислородсодержащими газами пропускаются над катализаторами, состоящими из одного или нескольких окислов металлов V или VI группы периодической системы, за исключением, однако, окисла ванадия; здесь могут употребляться воздух, чистый кислород или озон или смесь этих газов с прибавкой или без прибавки

¹⁾ Beilstein, Handb. d. Org. Chemie B. V. S. 284.

¹¹⁾ J. prakt. 33. S. 324.

¹¹¹⁾ Beilstein, Handb. B. VII S. 174

разжижающего газа или водяного пара; для приготовления катализатора берется пемза или асбест, который пропитывается растворами солей, в особенности органических солей указанных металлов или суспензией мелко раздробленного окисла металла или гидрата окисла, после чего прокаливается. Способ пригоден для получения C_6H_5COH посредством окисления толуола при употреблении одного из окислов U или Mo с прибавкой или без прибавки CuO к ним.

Как видно по приведенной справке, в литературе нет достаточно подробных указаний о ведении процесса каталитического окисления толуола, совершенно не говорится о выходах бензальдегида, а также о влиянии природы катализаторов на течение реакции окисления. Для того, чтобы отчасти осветить указанные вопросы, нами было произведено несколько опытов окисления толуола кислородом воздуха с применением различных катализаторов.

Опыты производились следующим образом. В качестве субстрата, на котором отлагались те вещества, которые служили катализаторами, мы брали пемзу измельченную в зерна с диаметром приблизительно 0,5 м/м. Пемза пропитывалась раствором соответствующей соли того или другого металла, высушивалась и в таком виде вводилась в тугоплавкую стеклянную трубку с диаметром около 2 см., каковая помещалась в обыкновенную печь для органического анализа. Прокаливанием в токе воздуха взятая соль превращалась в соответствующий окисел (в случае Pt — в своб. металл), который отлагался таким образом на большой поверхности измельченной пемзы, что в целом составляло контакт в наших опытах; его брали в таком количестве, что при указанном диаметре трубки длина контактного слоя большей частью была около 20 см. Пропитывание пемзы мы производили растворами следующей соли (концентрации 2—4 гр. на литр).

1) Азотнокислый уран $UO_2 (NO_3)_2$ превращался при прокаливании до 300° в UO_3 ; при более высокой температуре—в закись-окись $UO_2 \cdot 2UO_3$.

2) Молибденовокислый аммоний $(NH_4)_2 Mo_4$; при прокаливании— MoO_3 .

3) Уксуснокислый кобальт: при прокаливании— $Co_2 O_3$.

4) Ванадиевокислый аммоний $NH_4Vd O_3$; при прокаливании— Vd_2O_5 .

5) Хлорная платина $PtCl_4$; при прокаливании после смачивания метиловым спиртом отлагалась в виде платиновой черни.

Кроме всего этого, в качестве катализатора была испытана также окись меди, для чего в реакционную трубку вводилась медная сетка, свернутая в колбаску, длиной в 10 см.

Реакционная трубка с одной стороны соединялась с холодильником и приемником, а с другой—с колбой, в которую помещался толуол; в колбу через погруженную в толуол трубку вводился воздух, расход которого учитывался по истечению из градуированного газометра. Поддерживанием той или другой температуры в колбе можно было регулировать степень его испарения и, следовательно, количество паров в смеси с воздухом, отходящих в реакционное пространство; при этом отмечалось также и время, в течение которого определенное количество толуола и воздуха проходило через контакт. Количество бензальдегида в продуктах реакции определялось по методу K. Ripper'a, т. е. обработкой спиртового раствора C_6H_5COH , титрованным р. $KHSO_3$ и последующим титрованием раствором иода. В нижеследующих таблицах приведены наиболее характерные цифры из большого числа опытов; в таблицах количество воздуха дано в литрах на

1 гр. взятого в реакцию толуола, а выход бензальдегида выражен в % по отношению к тому же толуолу; скорость прохождения паров толуола выражена количеством граммов его в 1 час, а скорость прохождения воздуха—количеством литров в 1 час.

1. Опыт с UO_3 .

№№ опытов	Температура	Скорость прохождения паров толуола	Количество воздуха литров	Скорость прохождения воздуха	Выход бензальдегида %
1	230°	4,5	2,8	12,5	1,3
2	230°	5,0	2,7	12,3	0,9
3	230°	4,0	1,7	7,5	1,5

При более высокой температуре, свыше 400°, когда UO_3 переходит в UO_2 $2UO_3$, образование бензальдегида вовсе не наблюдалось, следовательно, закись-окись урана является в этом отношении инактивной

2. Опыт с MoO_3 .

№№ опытов	Температура	Скорость прохождения паров толуола	Количество воздуха литров	Скорость прохождения воздуха	Выход бензальдегида %
1	410—420°	2,5	5,0	12,5	0,6
2	"	2,0	3,0	6,0	0,3
3	"	3,5	1,4	4,9	Нет
4	"	1,0	7,5	7,6	1,0
5	"	2,6	1,2	3,1	0,9
6	"	1,0	6,2	6,2	2,2
7	"	1,0	5,0	5,0	3,0

Ниже 400° в этом случае образование бензальдегида не наблюдалось. Наилучший выход, как видно, получается при наименьшей скорости прохождения паров толуола с воздухом и при не очень большом избытке последнего.

3. Опыт с Pt.

№№ опытов	Температура	Скорость прохождения паров толуола	Количество воздуха литров	Скорость прохождения воздуха	Выход бензальдегида %
1	410—420°	3,0	2,2	6,6	0,3
2	"	1,5	3,3	4,9	0,5
3	"	3,0	5,0	15,0	1,3
4	"	2,0	4,2	4	3,0
5	"	2,6	2,5	6,5	4,5

Применение в качестве катализатора платиновой черни дает большие выходы и при том с меньшим избытком воздуха, чем это имело место при употреблении MoO_3 .

4. Опыт с Vd_2O_5 .

№№ опытов	Температура	Скорость прохождения паров толуола	Количество воздуха литров	Скорость прохождения воздуха	Выход бензальдегида %
1	410—420°	1,5	3,3	4,9	1,6
2	"	1,5	5,0	7,5	2,6
3	"	1,0	1,0	10,0	7,0

Опыты с ванадием показали, что Vd_2O_5 , получаемый непосредственным разложением NH_4VdO_3 , является сам по себе инактивным, но при пропускании паров толуола восстанавливается в Vd_2O_3 , который оказывается весьма энергичным катализатором, давшим возможность получить до 7% бензальдегида в условиях медленного протекания паров толуола с воздухом, при очень большом избытке последнего.

5. Опыт с CuO .

№№ опытов	Температура	Скорость прохождения паров толуола	Количество воздуха литров	Скорость прохождения воздуха	Выход бензальдегида %
1	410—420°	1,6	1,0	1,6	0,2
2	"	1,9	7,5	7,5	2,5
3	"	1,0	10,0	10,0	2,8
4	"	0,4	5,7	2,3	4,5

В данном случае наибольший выход бензальдегида получился при очень медленном токе паров углеводорода и воздуха.

6. Опыт с Co_2O_3 .

Выхода бензальдегида вовсе не наблюдалось.

При всех наших опытах мы, придерживаясь указанных температур, не наблюдали сколько-нибудь заметного полного сгорания окисляющегося вещества, т. к. в продуктах реакции не было найдено CO_2 . Таким образом, в данных условиях имеет место лишь неполное окисление толуола, при чем образуется бензальдегид по преимуществу; следы бензойной кислоты были констатированы только в отдельных случаях; главная же масса толуола переходит без изменения.

Переходя к оценке полученных результатов, следует отметить, что на наши цифры нельзя смотреть, как на окончательные и, весьма возможно, в условиях аналогичного режима данного процесса могут быть достигнуты большие выходы альдегида при употреблении более совершенной аппаратуры, что дало бы возможность более строгого соблюдения ряда условий, как-то: поддержания температуры в более узких пределах, обеспечения более тесного смешения паров углеводорода с воздухом и проч., что способствует успеху каталитических реакций в паровой фазе.