

СИНТЕЗ НА БЕНЗОЕНА КИСЕЛИНА ЧРЕЗ КАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА $C_6H_5CH_2OH$ С $NaOCl$ В ПРИСЪСТВИЕ НА Ni- ОКСИДНА СИСТЕМА

*Ст. Христоскова¹, М. Стоянова¹, М. Георгиева¹,
Н. Данова¹, Д. Василев²*

¹ПУ ”П. Хилендарски”, катедра “Физикохимия”

²Технически университет-Габрово, катедра “Химия и екология”

ABSTRACT

A new method for the synthesis of benzoic acid based on the catalytic oxidation of benzyl alcohol with $NaOCl$ using a higher Ni-oxide system as catalyst has been developed. The main advantage of the proposed method is that a benzoic acid of high purity and a yield of about 98 % could be obtained at mild reaction conditions.

Ключови думи: бензоена киселина; каталитично окисление; Ni- оксидна система

ВЪВЕДЕНИЕ

Бензоената киселина намира широко практическо приложение като реагент в органичния синтез при производството на фенол и капролактам; като компонент на алкидните лакове, способстващ за подобряване на техния блясък, здравина и химическа устойчивост; като консервант в храни и напитки; като антисептично средство в козметични и парфюмерийни продукти; като титриметричен и калориметричен стандарт в аналитичната химия; като хранителна добавка (E 210).

Бензоената киселина се получава основно чрез течнофазно каталитично окисление на толуен с кислород при високи температури и [1,2]; чрез каталитично окисление на бензен с концентрирана сярна киселина [3]; чрез хидролиза на бензонитрил и бензоил хлорид; чрез каталитично окисление на бензилов алкохол при повишени температури и налягания [4,5].

Селективното окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина в присъствие на хетерогенни катализатори е перспективна алтернатива на посочените методи за синтез, чиито предимства се изразяват във възможността за провеждане на синтезата при значително по-меки условия; лесното отделяне на катализатора от реакционната смес; използването на евтини окислители.

Целта на настоящото изследване е проучване възможността за синтез на бензоена киселина чрез каталитично окисление на бензилов алкохол с NaOCl в присъствие на Ni- оксидна система като катализатор.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Ni-оксидната система е получена по разработен от колектива утаечно окислителен метод във водни разтвори чрез прилагане на периодичен метод на утаяване с обратен порядък на подаване на утайтеля към системата [6]. Резултатите от охарактеризиране на каталитичната система с помощта на термичен и рентгенофазов анализи, IR, XPS, EPR, магнитни измервания показват, че предложеният метод за синтез благоприятства формирането на активна фаза с високо съдържание на свръхстехеометричен кислород, притежаващ повишена подвижност и оптимална енергия на връзката с металните йони, намиращи се във висока степен на окисление и в октаедрична координация- фактори, обуславящи висока активност в реакции на пълно окисление.

Хетерогенно-каталитичното окисление на моделни водни разтвори на бензилов алкохол с начална концентрация 20 g.dm^{-3} се провеждаше в термостатирана клетка с обем 150 cm^3 , свързана с термостат U-1. Окислението се водеше при непрекъснато разбъркване, при което в реакционния обем се създава еднакво поле на всички параметри, определящи състоянието на системата (температура, концентрация, pH). Като окислител се използваше NaOCl (60 g.dm^{-3} активен хлор). С цел увеличаване достъпната за окислителната реакция повърхност на катализатора експериментите бяха проведени с катализаторна фракция 0.6-1.0 mm.

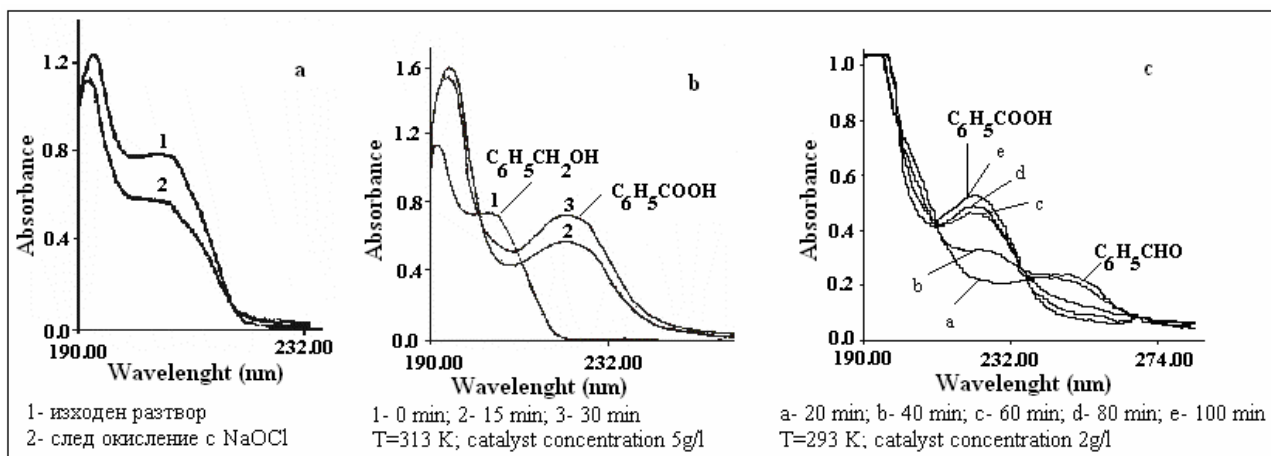
Измененията на концентрацията на бензиловия алкохол, на междинния продукт (бензалдехид) и на крайния продукт от окислението (бензоена киселина) се следеше с помощта на UV-VIS спектроскопия и с тънкослойна хроматография. UV спектрите бяха заснети с помощта на "Lambda-15" UV-Vis спектрофотометър. За тънкослойната хроматография се използваха стандартни плочки- Kieselgel 60 F₂₅₄ на фирма "Merck" и елуент флороформ.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Резултатите, получени при изследване нискотемпературното каталитично окисление на бензилов алкохол в алкална среда (pH 10-11) показват, че последният се окислява практически напълно и селективно до бензоена киселина.

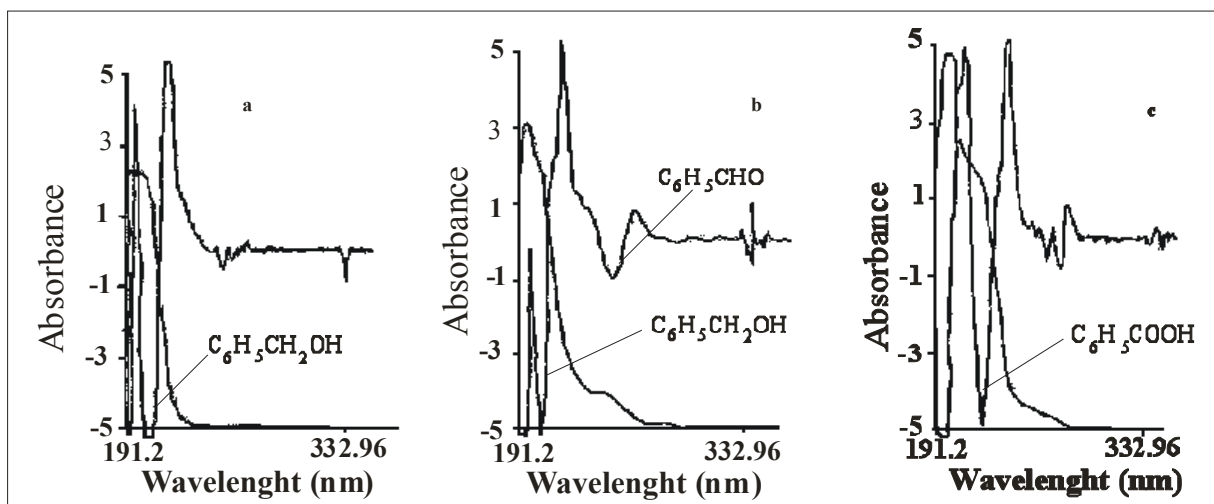
Установи се, че провеждане на окислението без внасяне на катализатор в системата се постига незначителна степен на превръщане на алкохола основно до бензалдехид ($\alpha \sim 5\%$) (фиг.1a). Прибавянето на катализатор в реакционната смес води до значително ускоряване на процеса и постигане на практически пълно и селективно окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина (фиг.1b), което е основание да се заключи, че хомогенното окисление на

бензиловия алкохол с NaOCl има незначителен принос към общото му превръщане.



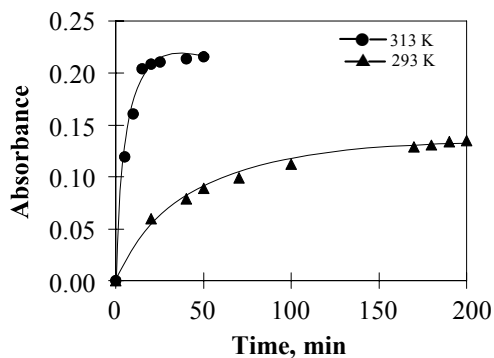
Фигура 1. UV-спектри на реакционната система в хода на каталитичното окисление на бензилов алкохол

В UV-Vis спектрите на проби от реакционната смес се наблюдава изобестична точка, потвърждаваща формирането на едно междинно съединение (бензалдехид) в хода на каталитичното окисление на бензилов алкохол с NaOCl в присъствие на Ni-оксидна система, което в последствие се доокислява до бензоена киселина (Фиг.1с). Допълнително потвърждение за реализирането на последователна схема на окисление $C_6H_5CH_2OH \rightarrow C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOH$ са данните, получени с помощта на тънкослойна хроматография и UV-D'' спектрите на аликуоти от реакционната система, заснети в различни моменти от началото на окислителния процес (фиг. 2).

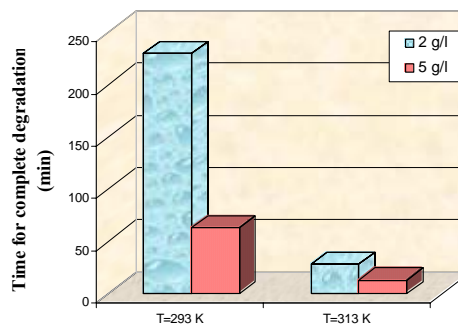


Фигура 2. UV-D'' спектри на реакционната система: a- 0 min; b- 10 min; c- 30 min

С цел намиране оптималните условия за пълно превръщане на бензиловия алкохол до бензоена киселина с участие на Ni-оксидна система беше изследвано беше влиянието на масата на катализатора и температурата върху ефективността на окислителния процес (фиг.3,4).



Фигура 3. Влияние на температурата върху кинетиката на окислителния процес



Фигура 4. Влияние на масата на катализатора върху времето за селективно окисление на $C_6H_5CH_2OH$ до C_6H_5COOH

От фигурите е видно, че увеличаването на количеството на катализатора и реакционната температура благоприятства селективното окисление на бензиловия алкохол до бензоена киселина. При провеждане на окислителния процес при 313 K и концентрация на катализатора 5 g.dm^{-3} количествено превръщане на бензиловия алкохол до бензоена киселина се постига за 15 минути.

На базата на получените резултати от проведените изследвания може да се предложи *нов метод* за синтез на бензоена киселина. Съгласно метода към разтвор, съдържащ $C_6H_5CH_2OH$ се прибавя катализатор Ni-оксидна система в тегловно съотношение $C_6H_5CH_2OH$ /катализатор 10:1 и окислител $NaOCl$. Окислението се провежда в термостатиран реактор при температури 20-40°C при непрекъснато разбъркване. След пълното превръщане на бензиловия алкохол в бензоена киселина, катализаторът се отделя от реакционната среда чрез филтруване. Към филтрата се прибавя H_2SO_4 до достигане на $pH \sim 2$, при което изкриселизират бели кристали от бензоена киселина. Заснети са IR-спектри на последната, които са сравнени с IR-спектър на бензоена киселина- производство на фирма "Merck". Идентичността на двата спектъра показва, че чрез каталитично окисление на бензилов алкохол с $NaOCl$ в присъствие на Ni- оксидна система е възможно получаването на бензоена киселина с висока чистота.

Методът е приложим и за пречистване на отпадни води, съдържащи бензилов алкохол и/или бензалдехид.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bratulescu, Y. Le Bigot, M. Delmas, Revista de Chimie 51 (5) (2000) 354.
2. D. Worsley, A. Mills, K. Smith, M. Hutching, J.Chem. Society- Chem. Commun.11 (1995) 1119.
3. T. Gürmen, E. Alpay, S. Atalay, Proceed. of the 4 th World Congress on Oxidation Catalysis, 2001, p 447-452, Berlin/Potsdam, Germany
4. D. Bulushev, F. Rainone, L. Kiwi-Minsker, Catalysis Today, 96 (2004) 195.
5. G. Jenzer, T. Mallat, A. Baiker, Catalysis Lettres 73 (1) (2001) 5-8.
6. St. Christoskova, N. Danova, M. Georgieva, O. Argirov, D. Mehandzhiev, Appl. Catal. 128 (1995) 219.