

Flüssigphasenoxidation von Ethan-1,2-diol

D. Schnurpfeil

Schkopau, Sparte Organica der BUNA-GmbH

G. Maurer

Merseburg, Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule

Eingegangen am 15. Januar bzw. 30. Juli 1993

Liquid-phase Oxidation of 1,2-Ethane Diol

Abstract. The oxidation rate and the kind of oxidation products in the reaction of 1,2-ethane diol (**1**) with molecular oxygen in liquid phase at 150°C were investigated. **1** has a very low oxidation rate. Cu-, Zn-, Fe-, Co- and Al-acetylacetonates as catalysts increase the reaction rate. The main-products

of the investigated reaction are the 1,3-dioxolan (**2**), the 2-methyl-1,3-dioxolan (**3**) and the 2-methylol-1,3-dioxolan (**4**). The formation of formic and acetic acids and of the 1,3-dioxolanes is proved by GC, DC and HPLC.

Die Oxidation von Ethan-1,2-diol (**1**) mit molekularem Sauerstoff in flüssiger Phase ist bisher wenig untersucht worden. In Analogie zur Umsetzung mit Salpetersäure [1] und Stickoxiden [2] sowie zur elektrochemischen Oxidation [3] wurde eine Autoxidation unter Bildung von Oxalsäure bzw. CO₂ angenommen.

Das technische Interesse an hochreinem Monoethylen-glycol und am Gefrierschutzmittel- bzw. Glycol-Recycling waren Anlaß für die durchgeführten Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 und 2 beschreiben die Sauerstoffaufnahme von Ethan-1,2-diol (**1**) in Substanz und in Gegenwart von Schwermetallionen bei 150°C. Die nach 100 h Oxidationszeit erreichten O₂-Aufnahmen, Substratumsätze sowie Hydroperoxid- und Carbonsäuregehalte der Oxidate sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Daraus geht hervor, daß **1** erwartungsgemäß außerordentlich langsam oxidiert wird. So erzielt man in Substrat und bei Abwesenheit von Schwermetallverbindungen selbst nach 100 h Oxidationszeit nur Umsätze von ca. 0,2 % (Tab. 1). In alkalischem Milieu erhöht sich der Umsatz auf 1 bis 2 %. Bei Zusätzen von 0,03 mol/l Cu-, Zn-, Fe-, Co- und Al-Acetylacetonaten wird die Oxidation von **1** katalysiert. Es werden Umsätze von 2 bis 6 % erreicht (Tab. 1).

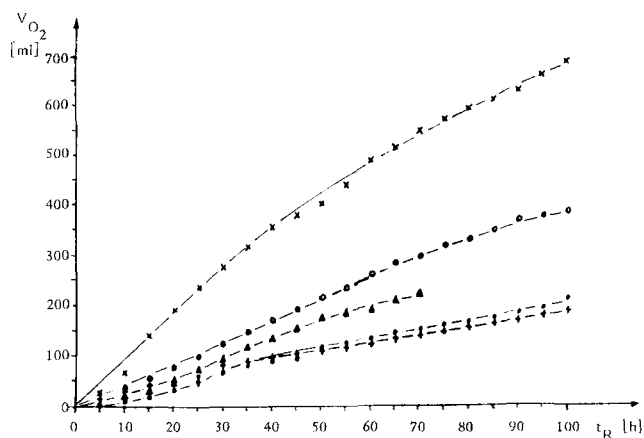
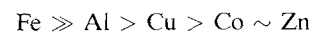


Abb. 1 Sauerstoffaufnahme V_{O₂} in ml in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R in h für die Oxidation von Ethan-1,2-diol in neutralem bzw. schwach saurem Medium bei 150°C (Katalysatoren: x Fe(acac)₃, o Al(acac)₃, Δ Cu(acac)₂, • Zn(acac)₂, + Co(acac)₂, Katalysatorkonzentration: 0,03 mol/l)

In Substrat und neutralem bzw. schwach saurem Milieu erkennt man eine deutliche Abstufung der Katalysatoraktivitäten in der Reihenfolge (Abb. 1):



In Analogie zur unkatalysierten Oxidation verläuft die katalytische Reaktion in basischem Milieu bei Zusatz von Cu-, Co- und Zn-Acetylacetonaten deutlich schnell-

ler als in neutralem bzw. schwach saurem Milieu (Tab. 1, Abb. 2). Überraschend ist die Beobachtung, daß im Falle einer Katalyse mit Fe- und Al-Acetylacetonat eine Umkehr dieses Effektes eintritt. Eine Erklärung dieses Phänomens wird in einer Hydroxidbildung und den im Vergleich zu den anderen Schwermetallhydroxiden wesentlich geringeren Löslichkeitsprodukten von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ gesehen [4]. Im Ergebnis dieser Effekte nivellieren sich die Aktivitätsunterschiede der einzelnen Katalysatoren. Es ergibt sich für die Ethandiol-Oxidation in basischem Milieu die Reihenfolge:

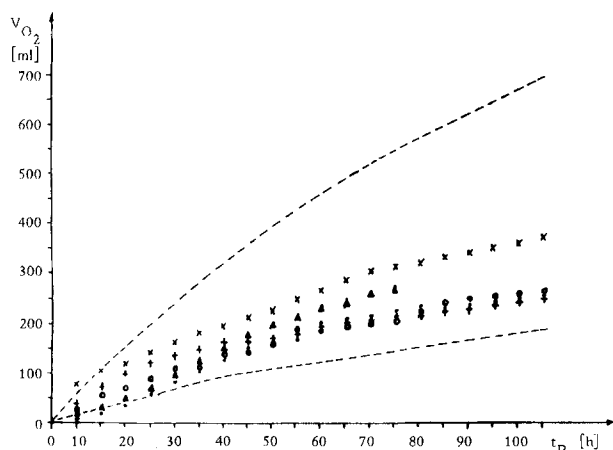


Abb. 2 Sauerstoffaufnahme V_{O_2} in ml in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t_R in h für die Oxidation von Ethan-1,2-diol in basischem Medium bei 150°C (Kennzeichnung der Katalysatoren wie in Abb. 1, obere gestrichelte Linie: $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Katalyse in neutralem Milieu, untere gestrichelte Linie: $\text{Co}(\text{acac})_2$ -Katalyse in neutralem Milieu)

Wasser- und Inhibitorzusatz führen in bestimmten Konzentrationen zu einem deutlichen Rückgang der O_2 -Aufnahme (Tab. 2). Während beim Zusatz von 1 % H_2O noch kein Einfluß auf die Oxidation von **1** zu erkennen ist, führt ein Zusatz von 5 % H_2O bereits zu einer deutlichen Verminderung der Oxidationsgeschwindigkeit.

Die Zugabe von Mercapto-benzthiazol als einer typischen Inhibitor Komponente verursacht (in für das Gefrierschutzmittel-Inhibitorpaket typischer Konzentration) ebenfalls eine merkliche Hemmung der Oxidation, ohne diese jedoch vollständig zu unterbinden. Diese Beobachtung stimmt mit der Antioxidanswirkung auf Polyethylenoxide überein [5]. Analoge Beobachtungen kann man bei der Oxidation eines kompletten Gefrierschutzmittelkonzentrates (93,4 % **1**, 4,6 % Inhibitor, 2 % H_2O) machen (Tab. 2).

Der in den Oxidaten ermittelte Hydroperoxidgehalt (Tab. 1 und 2) ist sehr gering und entspricht nur 1,3 bis 9,2 ppm der bei vollständiger Umwandlung des aufgenommenen Sauerstoffs in H_2O_2 und organische Hydroperoxide zu erwartenden Mengen. Der titrierte Carbonsäuregehalt bezogen auf die O_2 -Aufnahme liegt

Tabelle 1 Oxidation von Ethan-1,2-diol in flüssiger Phase bei Variation des Katalysators und der Basizität (Temperatur: 150°C , Oxidationszeit: 100 h, Substrateinsatz: 0,5 mol = 31,03 g, Katalysator: 1 mmol (= 0,03 mol/l), Einsatz als Acetylacetonat, Basizität +: Zugabe 0,176 g festes NaOH (= 8,8 mmol/mol Substrat))

Vers. Nr.	K ^{a)}	B ^{b)}	Δn_{O} ^{c)} [mmol/mol]	U ^{d)} [%]	$n_{\text{HPO}} \cdot 10^3$ ^{e)} [mmol]	n_{Sre} ^{f)} [mmol]
1	–	–	1,40	0,14	g)	g)
2	–	–	2,62	0,22	0,88	g)
3	–	+	7,18	0,71	g)	g) h)
4	–	+	19,08	1,90	1,70	g) h)
5 ⁱ⁾	Cu^{II}	–	18,40	1,84	1,22	g)
6 ⁱ⁾	Cu^{II}	+	22,08	2,20	3,22	g) h)
7	Zn^{II}	–	17,50	1,75	2,46	0,03
8	Zn^{II}	+	21,24	2,12	6,40	0,02
9	Fe^{III}	–	41,54	4,15	10,14	0,14
10	Fe^{III}	–	53,90	5,39	3,45	0,04
11	Fe^{III}	–	56,60	5,66	4,23	0,06
12	Fe^{III}	+	20,94	2,09	9,65	0,04
13	Fe^{III}	+	26,50	2,65	4,03	0,02
14	Fe^{III}	+	30,70	3,07	3,00	0,02
15	Co^{II}	–	15,24	1,52	1,67	0,06
16	Co^{II}	+	20,50	2,05	2,50	0,07
17	Al^{III}	–	31,60	3,17	2,36	0,08
18	Al^{III}	+	21,32	2,13	0,81	0,02

a) K: Katalysator

b) B: Basenzusatz: – nein, + ja

c) Δn_{O} : O_2 -Aufnahme in mmol/mol Substrat

d) U: Umsatz an Substrat unter der Annahme, daß sich 1 mol O_2 pro mol Substrat umsetzt

e) n_{HPO} : gebildete Hydroperoxidmenge in mmol/g Oxidat

f) n_{Sre} : gebildete Carbonsäuren in mmol/g Oxidat

g) Titrations- gleich Blindwert

h) Basizität = 0,1 mmol/g

i) Oxidationszeit: 70 h

bei 13 bis 79 ppm. Restalkalität wurde bei den Versuchen 3, 4, 6, 25 und 26 nachgewiesen. Alle anderen Oxidate reagierten nach der Reaktion schwach sauer.

Als weitere Oxidationsprodukte konnten Formaldehyd, Acetaldehyd, Glycolaldehyd sowie Ameisen- und Essigsäure identifiziert werden. Glyoxal und Glyoxylsäure können nicht mit Sicherheit ausgeschlossen, ihre Anwesenheit nur wahrscheinlich gemacht werden. Glycolsäure und Oxalsäure wurden nicht gefunden.

Als Umsetzungsprodukte der gebildeten Aldehyde mit dem überschüssigen Glycol wurden 1,3-Dioxolan (**2**), 2-Methyl-1,3-dioxolan (**3**) und 2-Methylol-1,3-dioxolan (**4**) nachgewiesen.

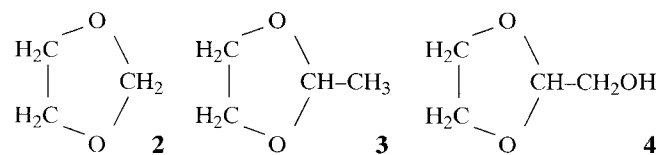


Tabelle 3 faßt die in den Oxidaten der katalytischen Versuche nach destillativer Aufarbeitung ermittelten Ameisensäure-, Essigsäure- und Dioxolangehalte zusammen. Es ist offensichtlich, daß in der Regel die Oxidation ohne Basenzusatz größere Mengen an Carbonsäuren und Dioxolanen aufweisen. Die Dioxolanbildung übersteigt deutlich die an Ameisen- und Essigsäure.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsprodukte und Katalysatoren

Ethan-1,2-diol (**1**) wurde als hochreines, technisches Produkt der BUNA-GmbH, Schkopau eingesetzt. Glycolaldehyd, Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure standen als Feinchemikalien zur Verfügung. Die Dioxolane **2**, **3** und **4** sowie die Acetylacetonate wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt [6].

Tabelle 2 Oxidation von Ethan-1,2-diol in flüssiger Phase in Abhängigkeit vom Wasser- und Inhibitorgehalt (Reaktionsbedingungen s. Tab. 1)

Vers. Nr.	H ₂ O [%]	Inh. [%]	K ^{a)}	B ^{b)}	Δn_o ^{c)} [mmol/mol]	U ^{d)} [%]	$n_{HPO} \cdot 10^3$ ^{e)} [mmol/g]	n_{Sre} ^{f)} [mmol/g]
19	1	–	Fe ^{III}	–	51,86	5,18	8,02	0,08
20	5	–	Fe ^{III}	–	35,56	3,55	4,79	0,06
21	–	0,1 ⁱ⁾	Fe ^{III}	–	26,40	2,64	8,50	0,02
22	–	0,1 ⁱ⁾	Fe ^{III}	+	11,22	1,12	6,63	0,02
23	2	4,6 ^{k)}	Fe ^{III}	l)	29,10	2,91	8,80	1,88
24	2	4,6 ^{k)}	Fe ^{III}	l)	28,30	2,82	g)	1,95
25	2	4,6 ^{k)}	–	l)	10,80	1,08	g)	g) h)
26	2	4,6 ^{k)}	–	l)	11,20	1,12	g)	g) h)

a), b), c), d), e), f) und g) siehe Legende Tab. 1

h) Basizität: 0,02 mmol/g

i) Mercapto-benzthiazol als Inhibitorkomponente

k) kommerzielles Inhibitorpaket, Einsatz von SCONATIN^R anstelle von Ethan-1,2-diol

l) Reservealkalität: 16 ml 0,1n HCl

Tabelle 3 Gehalt der hauptsächlichsten Oxidationsprodukte in den 1. Fraktionen der Oxidatdestillation

Vers. Nr.	B ^{a)}	HfO ^{b)}	Gehalt HAc ^{c)}	[% · 10 ³] Σ ^{d)}	2	3	4	Σ ^{e) f)}
5	–	28	30	58	28	13	40	81
6	+	50	–	50	–	25	56	81
7	–	6	6	12	7	3	62	72
8	+	–	–	–	2	–	–	2
9	–	4	4	8	14	2	122	138
10	–	4	9	13	70	2	100	172
11	–	99	9	108	190	46	108	344
12	+	8	6	14	–	4	–	4
13	+	5	3	8	1	2	86	89
14	+	8	–	8	–	4	78	82
15	–	33	17	50	25	15	58	98
16	+	4	–	4	–	2	–	2
17	–	5	9	14	40	2	136	178
18	+	9	2	11	–	4	106	110
19	–	26	9	35	110	13	123	246
20	–	2	1	3	24	2	177	203
21	–	5	20	25	26	1	105	132
22	+	–	7	7	–	4	52	56

a) B – Basizität: – nein, + ja

b) HfO – Ameisensäure

c) HAc – Essigsäure

d) Summe Carbonsäuren

e) Summe 1,3-Dioxolane

f) Summe 1,3-Dioxolane in allen Destillatfraktionen und Sumpf unwesentlich höher [6b]

Durchführung der Oxidationsreaktionen

Die Durchführung der Oxidation in flüssiger Phase erfolgte in einer geschlossenen Oxidationsapparatur nach bereits beschriebener Prozedur [7]. Die Aufarbeitung der Oxidate wurde nach Auswaage und Probenahme durch fraktionierte Destillation vorgenommen. Die bei 100–198 °C übergehende 1. Fraktion umfaßte 3 bis 3,5 ml, die bei 198–200 °C übergehende Hauptfraktion 12 bis 15 ml und der verbleibende Sumpf 7 bis 12 ml. Alle Fraktionen und Reaktionssümpfe wurden gas- und dünnstichtchromatografisch untersucht.

Analyse der Oxidate

Die Analysen der Oxidate erfolgten wie bereits beschrieben [6]. Zur quantitativen GC-Auswertung wurden folgende Flächenfaktoren gegenüber dem Standard n-Pentan-2-ol bestimmt:

$$f_{\text{HFO}} = 1,2214, \quad f_{\text{HAc}} = 0,9499, \quad f_3 = 1,0982.$$

Für die DC-Untersuchungen wurden die 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Form- und Acetaldehyds sowie von Glycolaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure hergestellt und gemeinsam mit Oxidatfraktionen aufgebracht. Am Beispiel des Oxidates Versuch-Nr. 11 (Tab. 1) wurde eine HPLC-Untersuchung an einer Lichrosorb RP8-Säule bei 6–8 MPa und einer Fließgeschwindigkeit von 2 ml/min (Acetonitril/H₂O = 30:70) durchgeführt. Durch letztere wurden die GC- und DC-Untersuchungsergebnisse bezüglich der gebildeten Aldehyde bestätigt.

Literatur

- [1] Lehrbuch der Organischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1976, S. 306
- [2] E. D. Kaverzneva, V. I. Ivanov, A. S. Salova, Izv. Akad. Nauk SSSR **1956**, 482
- [3] a) M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. **33** (1971) 39;
b) G. Hovanyi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **101** (1979) 229;
c) G. Hovanyi, V. E. Kazarinov, Yu. B. Vasiliev, V. N. Andreev, J. Electroanal. Chem. **147** (1983) 264
- [4] Handbuch des Chemikers, Verlag Technik, Berlin 1959, S. 437
- [5] W. G. Lloyd, J. Chem. Eng. Data **6** (1961) 541
- [6] a) D. Schnurpfeil, M. Teubner, J. Prakt. Chem., **336** (1994) 155
b) G. Maurer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg 1990
- [7] U. Barth, H. Fiedler, G. Groß, G. Lauterbach, D. Schnurpfeil, J. Prakt. Chem. **323** (1981) 887

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. D. Schnurpfeil

Sparte Organica der BUNA-GmbH Schkopau

D-06258 Schkopau