

TEHNOLOŠKI ČLANCI**Studija o katalitičkoj oksidaciji aldehida u anhidride masnih kiselina**

T. VRBAŠKI i I. BRIHTA

U literaturi nisu nađeni podaci, da bi anhidridi viših masnih kiselina bili stvarno pripremljeni direktnom oksidacijom odgovarajućih aldehida s kisikom ili zrakom u tekućoj fazi u prisutnosti katalizatora. Da bi se ispitala upotrebljivost ove reakcije za dobivanje viših anhidrida, izvršeni su pokusi oksidacije n-butanala i 2-etilheksanala. Tom su oksidacijom dobiveni u dobrom iskorištenju anhidridi n-maslačne odn. 2-etilheksan-kiseline. Ispitivano je djelovanje raznih katalizatora na iskorištenje anhidrida i kao najbolji je utvrđena smjesa soli kobalta i bakra, odnosno molibdena i bakra. Mangan, koji je često opisan u literaturi kao upotrebljiv katalizator, nije dao znatnija iskorištenja na anhidridu, stvarajući u glavnom kiselinu.

Kod oksidacije 2-etilheksanala ispitivano je djelovanje istog katalizatora (Co+Cu) uz razno trajanje reakcije. Kod toga je utvrđen vremenski maksimum iskorištenja, za što se u članku daje teoretsko obrazloženje.

Date su po prvi puta u kemijskoj literaturi glavne konstante za anhidrid 2-etilheksankiseline. Prikazana je apsorpcija svijetla anhidrida 2-etilheksankiseline u same 2-etilheksankiseline u spektralnom području od 210 do 1300 m μ .

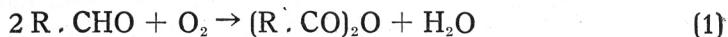
Pomoću jedne jednostavne analogije iz hidromehanike ilustrira se reakcioni mehanizam ove oksidacije.

Oko godine 1935. bila je objavljena jedna nova metoda proizvodnje anhidrida masnih kiselina, koja svojom jednostavnošću nadmašuje sve do onda poznate i industrijski upotrebljavane. Ta se metoda sastoji u oksidaciji tekućih aldehida sa zrakom ili kisikom u prisutnosti otopljenih soli nekih teških metala, prvenstveno smjese kobalta i bakra. Literatura o tom postupku obuhvaća praktički isključivo samo patente i opise rada u njemačkim tvornicama u BIOS, FIAT i sl. izvještajima; ovu literaturu navodimo na kraju ovog saopćenja.

Primjetili smo, da nigdje nije opisano, da li se ovom metodom stvarno proizvode i anhidridi viši od octenog, iako patentni govore o primjenljivosti ove metode na sve aldehide. Budući da smo za stanovite radove na sintezi nekih omekšivača trebali anhidride viših masnih kiselina, to smo ispitali, da li se na ovaj način mogu pripremiti anhidridi maslačne i 2-etilheksankiseline $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}]_2\text{O}$. O ovom posljednjem nismo uopće u nama pristupačnoj literaturi mogli pronaći konstante. Uslijed mnogo višeg vrelišta viših aldehida (butiraldehida i 2-etilheksanala) od etanala mogli smo vrlo jednostavnim sredstvima ispitati sam tok reakcije, o kojemu nema skoro nikakvih podataka izuzev patenata.

Iscrpak na anhidridima jest rezultanta konkurentnog djelovanja dviju reakcija:

1) oksidacije aldehida u anhidrid prema sumarnoj reakciji



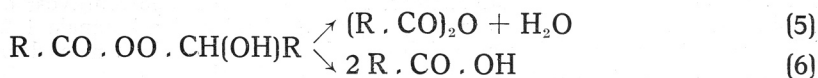
2) hidrolize anhidrida nastalom vodom



O finijem mehanizmu oksidacije aldehida u anhidride odn. u kiseline postoje razna shvaćanja. Postoji mišljenje, da je prva faza oksidacije aldehida s plinovitim kisikom perkiselina, koja s daljnjom količinom aldehida stvara ester (aldehid se kod toga pretpostavlja u hidratiziranoj formi kao aldehidhidrat $R \cdot CH(OH)_2$):



Stvoreni perkiselinski ester aldehidhidrata može se onda dalje rastvarati na dva načina, dajući ili anhidrid i vodu ili kiselinu



Perkiselina se uostalom kod oksidacije aldehida uvijek može dokazati.

Nasuprot ovome postoji i mišljenje, da je anhidrid primarni produkt¹⁾, koji se ne stvara djelovanjem aldehida na neki intermedijarni oksidacioni produkt.

Bilo kako bilo, anhidrid, jedanput stvoren, reagirat će postepeno sa stvorenom vodom prema (2) i prelaziti u kiselinu, jer su kiseline u tom sistemu najstabilniji produkti, koji sadržavaju najmanje energije.

Za reakciju (2) izračunava se reakciona toplina od 14,9 kcal za octeni anhidrid, i ta je sigurno dosta neovisna o vrsti anhidrida.

Kao dobar katalizator, odnosno katalizatorska smjesa spominje se u literaturi smjesa acetata kobalta i bakra, ali se navodi također i mangan. Osim katalizatora djeluje prema nekojima patentima razređenje reakcione smjese povoljno na količinu stvorenog anhidrida.

Razmotrimo o čemu ovise brzine reakcija (1) i (2) i nazovimo njihove konstante brzine reakcije k_1 odn. k_2 . Iscrpak na anhidridu ovisi prije svega o selektivnosti katalizatora, tj. da li katalizator dovodi oksidaciju samo do anhidrida ili i do kiseline. Da se uopće može dobiti anhidrid temelji se očito na okolnosti, da je $k_1 > k_2$, ako se radi sa selektivnim katalizatorom, kakav je na pr. kobalt + bakar. Budući da će stvoreni anhidrid odmah početi reagirati s vodom, to će njegov iscrpak tokom vremena postajati sve niži. Budući da brzina, kojom se aldehid oksidira, ovisi — uz isti katalizator — o koncentraciji kisika, to je vjerojatno, da će porastom tlaka, pod kojim se kisik uvodi, biti moguće postići viša iskorištenja na anhidridu. Koncentracija anhidrida u reakcionoj smjesi će dakle, sa podnesnim katalizatorom, očito proći kroz svoj maksimum, a kod neizmjereno dugog trajanja reakcije približiti će se ona nuli. Razrijeđenjem s inertnim otapalom smanjuje se brzina hidrolize, budući da se smanjuje mogućnost sudara među molekulama anhidrida i vode. Sama oksidacija se tim razrijeđenjem ne usporava u istoj mjeri, budući da je cijelo otapalo zasićeno molekulama otopljenog kisika. Opada dakle samo koncentracija aldehida, a koncentracija kisika ostaje konstantna, dok kod hidrolize u prisutnosti otapala opada koncentracija kako anhidrida, tako i vode. Nazovemo li

a = koncentracija aldehida na početku oksidacije

x = koncentracija anhidrida u danom momentu

y = koncentracija kiseline u danom momentu = koncentracija vode

n = koncentracija otapala

p = tlak kisika

Onda možemo postaviti jednadžbu za brzinu stvaranja anhidrida

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{n} (a - x)p \quad (7)$$

a za brzinu njegove hidrolize u kiselinu, uzimajući u obzir, da je prema (1) mol-koncentracija vode uvijek jednaka mol-koncentraciji kiseline,

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{n^2} (x - y)^2 \quad (8)$$

Kod postavljanja jednadžbe (7) uzeto je u obzir, da je koncentracija kisika u tekućoj fazi uvijek konstantna, budući da se ona iz plinske faze uvijek obnavlja. Ta koncentracija je funkcija fizikalne topivosti kisika u reakcionom mediju. Pretpostavlja se dakle, da je ovo čisto homogena katalitička reakcija između aldehida i otopljenog kisika.

Za temperaturu nije moguće predvidjeti njen efekat na iscrpак anhidrida na osnovu općih principa, budući da se ne može a priori znati, kako će ona djelovati na pojedine konstante k_1 i k_2 , t. j. koja će se reakcija relativno više ubrzati porastom temperature.

U našim smo pokusima ispitivali 1) razne katalizatore kod istih uslova rada, t. j. kod istog tlaka, temperature i trajanja reakcije i 2) jedan te isti katalizator (najbolji katalizator prve serije) kod iste temperature i tlaka, ali raznih trajanja oksidacije. Rezultati prve serije pokusa s butanalom navedeni su u tabeli 1a, a s 2-etilheksanalom u tabeli 1b.

Tabela 1a.

Upotrebljeni katalizator	—	Mn	Cu	Co	Ni : Cu 1 : 2	Fe : Cu 1 : 2	Mn : Cu 1 : 2	Co : Cu 1 : 2	Co : Cu 2 : 1	Co : Cu 1 : 9	Co : Cu 1 : 6	Co : Cu 1 : 4	Co : Cu 1 : 2
Trajanje oksidacije u min.	180	150	180	180	150	150	150	180	180	150	150	150	150
Ukupna konverzija u mol. %	45,5	75,7	73,4	77,4	62,0	65,9	55,2	78,8	60,4	66,0	69,2	69,0	68,5
Iskorištenje na anhidridu od oksidiranog aldehida u mol. %.*	2,0	3,0	15,2	19,6	—	—	12,1	29,0	33,5	30,0	33,1	36,8	36,2

Aldehid: n-butanal

Temperatura oksidacije: 40°C

Tlak: atmosferski

Katalizatori: kao acetati, 0,15% na aldehid

Otapalo: nikakovo

*) Razlika do 100% daje iskorištenje na kiselini od oksidiranog aldehida u mol. %

Tabela 1b.

Upotrebljeni katalizator	—	Mo	Co	Cu	Co:Cu	Mo:Cu
Trajanje oksidacije u min.	180	180	180	180	180	180
Ukupna konverzija u mol. %	39,1	67,0	65,0	64,0	71,5	68,2
Iskorištenje na anhidridu od oksidiranog aldehida u mol. %	—	10,0	22,6	23,5	22,2	24,8

Aldehid: 2-etilheksanal

Temperatura oksidacije: 40°C

Tlak: atmosferski

Katalizatori: kao acetati, 0,15% na aldehid Mo kao oksid

Otapalo: nikakovo

Pored katalizatora i njihovih smjesa, navedenih u tabelama 1a i 1b, izvršen je jedan pokus, u kojem je upotrebljen kao katalizator natrijev peroksid, Na_2O_2 . Ako bi naime oksidacija išla preko peroctene kiseline kao autokatalizatora²⁾, onda bi se vjerojatno u prisutnosti Na_2O_2 periodički indukcije trebao smanjiti odn. brzina oksidacije trebala povećati, a zanimljivo je bilo utvrditi, da li kod toga nastaju veće količine anhidrida. Sam peroksid nije bio topiv u aldehidu (2-etilheksanalu). Tek kod uvođenja kisika se je reakcioni medij razbistrio. Konverzija nakon 20 min. bila je 36%, a od oksidiranog aldehida je samo 2,4% prešlo u anhidrid, što je daleko ispod vrijednosti anhidrida, dobivenih pod istim okolnostima s Co-Cu katalizatorom. S manganovim katalizatorom nije niti kod 20 min. oksidacije dobivena znatnija količina anhidrida 2-etilheksankiseline (svega oko 4% od ukupno oksidiranog aldehida).

Kod oksidacije 2-etilheksanala opaža se jedna nova pojava, t. j. da se reakciona smjesa već kod početka oksidacije zamućuje uslijed izlučivanja vode, koja je u reakcionoj smjesi, za razliku od nižih aldehida, vrlo malo topiva. Kod butanala je reakciona smjesa uvijek potpuno bistra. Veći dio vode kod oksidacije 2-etilheksanala može se odstraniti centrifugiranjem.

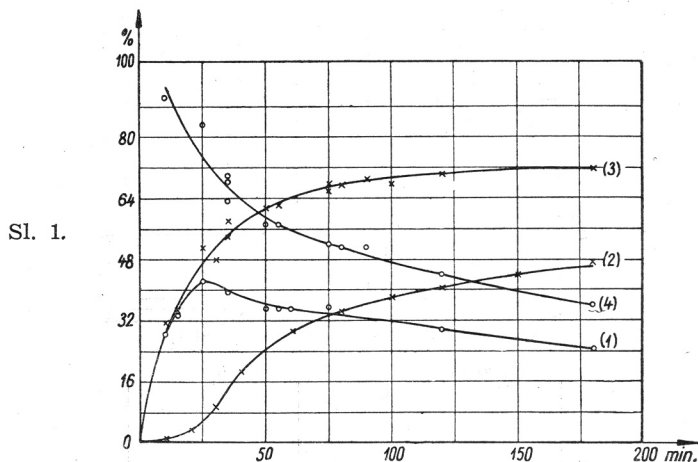
O analitičkoj metodi i načinu oksidacije bit će govora u eksperimentalnom dijelu.

Ova prva serija pokusa dala nam je orijentaciju o upotrebljivosti katalizatora. Pokazalo se, da je smjesa acetata Co i Cu u omjeru 1 : 4 stvarno najefikasniji katalizator.

Rezultate, navedene u tabeli 1, nije moguće u pogledu apsolutnog iskorištenja na anhidridu direktno uspoređivati s podacima navedenim u literaturi za druge uvjete rada (drugi aldehid, veći tlak, kraće trajanje reakcije, prisutnost otapala, brzina odjeljivanja vode iz reakcione smjese). Kod oksidacije etanala dobivano je u Njemačkoj³⁾ iskorištenje na anhidridu octene kiseline od cca 55%, dok se u S. A. D. postizava navodno i 70%⁴⁾.

Kod druge serije pokusa, provedene s najboljim katalizatorom, t. j. sa $\text{Co} : \text{Cu} = 1 : 4$, varirano je samo trajanje oksidacije, ostavljajući ostale faktore konstantnim. Rezultati su prikazani grafički u slici 1. Ovaj diagram daje nam odličan uvid u mehanizam reakcije i predstavlja ključ za ispravno tehničko vođenje procesa. S upotrebljenim Co-Cu katalizatorom je anhidrid stvarni primarni produkt reakcije, jer krivulja IV ekstrapolacijom počinje od 100%. U daljnjem toku reakcije anhidrid se oksidacijom nesamo stvara, nego se i stvoreni anhidrid hidrolitički razgrađuje. Kod ove razgradnje je katalitičko djelovanje stvorene kiseline još otvoreno pitanje.

Prekidajući reakciju nakon stanovitog vremena i izolirajući dobivene produkte mogu se u stvari postići ona iskorištenja, koja navodi literatura



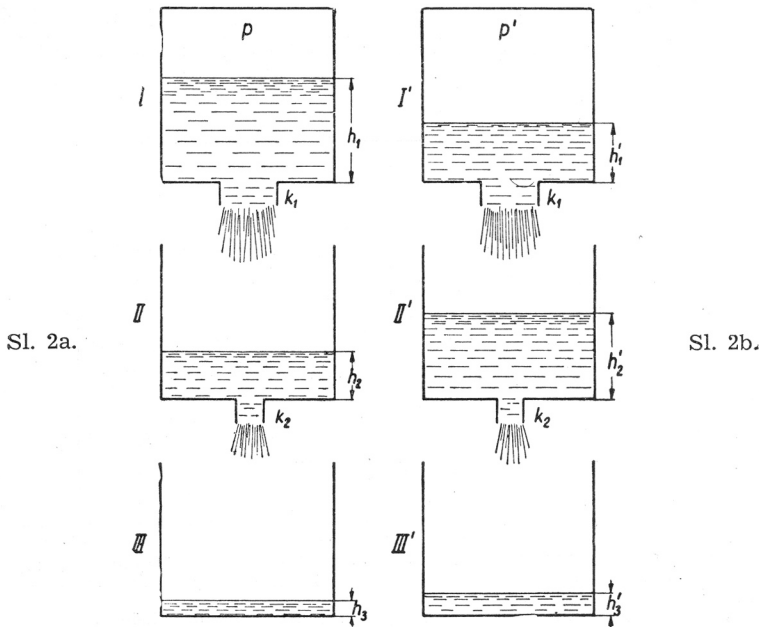
- (1) = apsolutno iskorištenje anhidrida, t. j. molprocenti anhidrida od početnog broja mola aldehida.
 (2) = apsolutno iskorištenje kiseline, t. j. molprocenti kiseline od početnog broja mola aldehida.
 (3) = konverzija, t. j. molprocenti oksidiranog aldehida.
 (4) = relativno iskorištenje anhidrida, t. j. molprocenti anhidrida od oksidiranog aldehida.

da se postizavaju u industriji; iz diagrama se primjerice vidi, da se nakon 25 min. 50% aldehida oksidiralo, od čega je 78% prešlo u anhidrid, a 22% u kiselinu. Maksimum krivulje 1 je dakle u skladu s teoretskim predviđanjima navedenim na početku.

Iz aparativnih razloga nismo za sada mogli vršiti oksidaciju pod tlakom. Može se međutim pretpostaviti, kako smo već iznijeli, da bi se u tom slučaju reakcija oksidacije odvijala brže i to proporcionalno tlaku, dok bi se brzina hidrolize samo mnogo manje mijenjala, budući da je $k_2 > k_1$, a drugi član jednadžbe (8), t. j. $(x - y)^2$ ne utječe u toj mjeri.

Čini nam se, da se mnoge okolnosti ove reakcije mogu zorno prikazati slijedećom shemom (slika 2a i 2b). Tekućina ističe iz posude I u II, a odavle u III. Posuda I ima veliki otvor, a II manji. Brzina isticanja ovisit će u prvom redu o veličini otvora i o visini stupca. Veličina otvora je dakle analogija konstantama reakcionih brzina, a visina stupca koncentracionim faktorima u jednadžbama (7) i (8). Brzina isticanja tekućine iz I (v_1) predstavlja nam dakle brzinu oksidacije, brzina isticanja iz II (v_2) brzinu hidrolize. Nivo tekućine u II proći će kroz svoj vremenski maksimum, t. j. u stanovito vri-

jeme bit će vodostaj najviši, u skladu s tokom krivulje I. Nivo tekućine u III stalno raste (kiselina je konačni produkt reakcije) u skladu sa stalnim porastom krivulje 2. Isticanje tekućine iz I ovisi također o tlaku nad njom, što je analogija povećanja brzine oksidacije kod povišenja tlaka. Relativni odnosi s tekućinom kod $p' > p$ prikazani su shematski na slici 2b, kojom se pokušava objasniti, da je kod povišenog tlaka, uslijed mnogo bržeg isticanja iz I, a samo neznatno bržeg isticanja iz II u III, ostvarivi maks-



mum u posudi II' veći od onog u posudi II, t. j. $h'_2 > h_2$. Ujedno je i u tom momentu omjer $h'_2 / h'_3 > h_2 / h_3$.

Tehnički je još od velike važnosti, koliki dio oksidacijom stvorenog anhidrida će biti moguće destilacijom izolirati kao takav u čistom stanju, a da se ne hidrolizira. Kod čim se niže temperature voda destilacijom ukloni, time će se i manji dio anhidrida hidrolizirati. Za sniženje vrelišta vode, osim dakako primjene vakuuma, djeluje povoljno i dodatak benzola. Evo nekoliko podataka: od analitički određene količine anhidrida 2-etilheksankiseline dobiveno je razrađivanjem reakcije smjese bez dodatka benzola samo 50% kao anhidrid, dok je dodatkom benzola prije destilacije 70% moglo biti zahvaćeno kao anhidrid. U drugom jednom slučaju dobiveno je destilacijom s benzolom dapače i 92% analitički određenog anhidrida u čistom stanju.

U tabeli 2. dajemo neke važnije fizikalne konstante izlaznih sirovina i dobivenih produkata, koji su naročito prečišćeni, da predstavljaju što čišće kemijske individue, što je potvrđeno i kemijskom analizom. Svi aldehidi, kiseline i anhidridi su bili čišći od 98%; aldehidi nisu sadržavali više od

Tabela 2

Tvar	Određene			Nađene u literaturi		
	T. v. u °C	Sp. t. ₄ ²⁰	η _D ²⁰	T. v. u °C	Sp. t. ₄ ²⁰	η _D ²⁰
n-butanal	73,5—74,0 kod 757 mm	0,8031	1,3791	1, 73—77 2, 3, 5 75,7	1, 2, 4, 5 0,817 3, 0,8048	1, 2, 5 1,38433
n-maslačna kiselina	161—163 kod 757 mm 69—70 kod 15 mm Hg	0,9599	1,3993	1, 2, 5 163,5 3, 163,7	1 0,960 2, 3, 5 0,959 4, 0,964	1,5 1,39906 1,2 1,3979
anhidrid n-ma- slačne kiseline	192,5—195,0 kod 755 mm 95,0—100,0 kod 12 mm	0,9678	1,4136	1,2 198,2 3, 199,5 5, 198,0	1 0,969 2 3, 4 0,9681 5 0,9946	1 1,4124
2-etilheksanal	162—163 kod 742 mm 55—57 kod 13,5 mm	0,8220	1,4187	3,5 163,4	3 0,8205 5 0,823	5 1,416
2-etilheksan kiselina	222—224 kod 742 mm 118—120 kod 13,5 mm	0,9093	1,4271	3 226,9 5 223—225	3 0,9077 5 0,903	—
anhidrid 2-etil- heksankiseline	162—164 kod 16 mm	0,9099	1,4355		—	—

1) Beilstein's Handbuch der org. Chemie, IV. Aufl., 1918.

2) International Critical Tables, 1926.

3) Carbide and Carbon Chemicals Corporation, The Physical Properties of Synthetic Organic Chemicals.

4) Perry J. A., Chemical Engineer's Handbook, 3th Ed., 1950.

5) Hodgman Ch., Handbook of Chemistry and Physics 32st Ed., 1950—51.

0,02—0,03% kiseline, a vode 0,0006 do 0,0014%. Kiseline i anhidridi su bili praktički bez aldehida odu i bez vode.

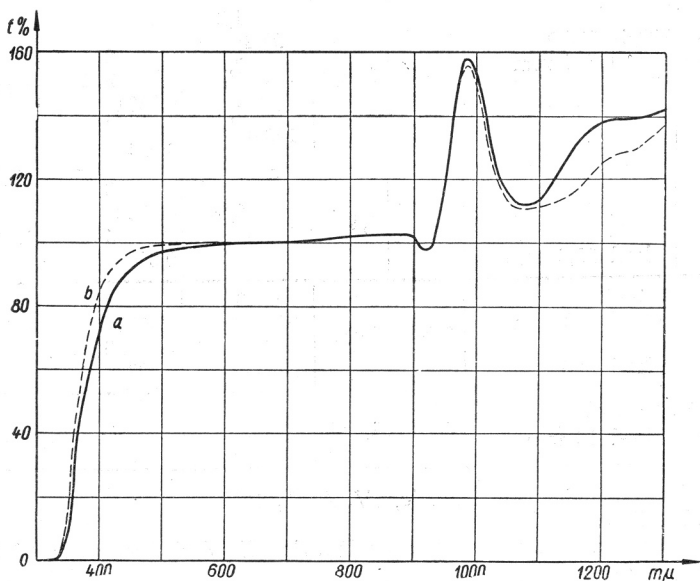
Ovom se tabelom ujedno ispravljaju mnoge netačne vrijednosti iz literature, a s druge strane se prvi put saopćuju vrijednosti nekih osnovnih konstanta za anhidrid 2- etilheksankiseline. U slici 3. dana je u krivulji *a* vrpca apsorpcije anhidrida 2-etilheksankiseline od 300 do 1.200 m μ , a u krivulji *b* prikazana je vrpca apsorpcije 2-etilheksankiseline u istom području.

EKSPERIMENTALNI DIO

Butanal je pripremljen djelomično katalitičkom oksidacijom butanola, a djelomično katalitičkim hidriranjem krotonaldehida. 2-etilheksanal pri-

pravljen je također katalitičkim hidriranjem 2-etilheksanala (koji je sa svoje strane dobiven aldolizacijom s naknadnom dehidratacijom butanala). Prije oksidacije bili su aldehidi opetovanom frakcionom destilacijom u struji dušika prečišćeni, tragovi kiselina odstranjeni mućkanjem sa suhim kalijevim karbonatom, potom sušeni natrijevim sulfatom odn. kalcijevim karbidom i ponovno destilirani.

Sama oksidacija vršena je u 1 m visokoj i 35 mm promjera staklenoj koloni, koja je bila napunjena staklenim prstenima, a izvana posebnim plaštem hladena vodovodnom vodom. Kisik iz boca uveden je odozdo u stanovitom suvišku, tako da se cijela reakciona tekućina dobro miješala. Kisik, koji je izlazio iz aparature, odnosio je sobom stanoviti dio aldehida; taj je gubitak bio približno konstantan kod svih pokusa s jednim te istim aldehidom (ovi su gubici kod butanala iznosili ca 12%, a kod etilheksanala



Sl. 3

ca 6%). Konverzije su računane na količinu aldehida, koja je uvađnuta u reakcionu kolonu. Katalizatori onih metala, koji su upotrebljeni kao acetati, otopljeni su direktno u dotičnom aldehidu, što je trajalo uz mućkanje u atmosferi dušika nekoliko sati. Molibden je dodan u obliku molibdenskog oksida MoO_3 , koji se neočekivano vrlo lagano otopio u 2-etilheksanalu.

Određivanje iskorištenja vršeno je na dva razna načina. Kod prve serije pokusa, čiji su rezultati prikazani u tabeli 1a i 1b, reakciona je smjesa nakon oksidacije podvrgnuta u koloni s deflegmacijom frakcioniranoj destilaciji u vakuumu. Dobivene su tri frakcije: a) aldehyd s vodom, koja je nastala kod reakcije, b) kiselina i c) anhidrid. Njihova su vrelišta i u vakuumu dovoljno različita, da je bilo moguće dosta točno odjeljivanje pojedinih frakcija. Kod oksidacije butanala prelazila je prva frakcija (kod

30—40 mm Hg) kod 27—30°, druga frakcija (kod 15 mm Hg) kod 70—85°, a treća kod 95—105°. Kod etilheksanala bila su odgovarajuća vrelišta a) 27—65° (kod 25 mm Hg), b) 115—130° (kod 12 mm Hg) c) 150—170° (kod 12 mm Hg).

Aldehidi odijeljeni u frakciji a), nisu uzeti u obzir kod izračunavanja iskorištenja, već se samo regeneriraju i služe ponovno za oksidaciju. Iskorištenja na kiselini i anhidridu iz frakcija b) i c) izračunata su obzirom na količinu aldehida, koji je odvađen i stavljen u reakcionu kolonu.

Kod druge serije pokusa, čiji su rezultati prikazani diagramatski na slici 2, služili smo se drugom jednom metodom, koja eliminira stanovitu pogrešku, koja nastaje kod frakcionirane destilacije. Kod destilacije, ma kako se ona brzo provodila, dolazi uvijek do stanovite hidrolize nastalog anhidrida prisutnom vodom, tako da na taj način nije moguće doznati onaj sadržaj anhidrida, koji se stvara u momentu oksidacije. Da se ta naknadna hidroliza izbjegne, uzimani su iz oksidacione cijevi mali uzorci, koji su analizirani na anhidrid po modificiranoj metodi po A. Johanssonu⁵⁾ i A. Lemanu⁶⁾ pomoću metanola i piridina. Princip metode je taj, da se samo anhidrid esterificira metanolom u prisutnosti piridina prema jednadžbi



a nastala se kiselina (zajedno sa već prisutnom kiselinom) titrira vodenom n-NaOH s fenolftaleinom kao indikatorom. Titrira se dok ljubičasta boja ne ostane 10 sekundi. U drugoj se probi određuje suma kiseline i anhidrida u vodenoj otopini u prisutnosti piridina s n-NaOH uz fenolftalein. Piridin ima ulogu, da s jedne strane ubrzava esterifikaciju odn. hidrolizu anhidrida, a s druge strane održava sistem u jednoj fazi, što je važno kod viših u vodi netopivih kiselina. Ova određivanja traju 5—15 min, kod nižih brže, kod viših anhidrida sporije. Kod upotrebe ove metode nije se znalo, da li prisutni aldehidi eventualno ne smetaju reagirajući s metanolom uz oslobađanje vode, o čemu se ni Johansson ni Lemman ne izjašnjavaju. Naša su ispitivanja međutim pokazala, da prisutnost aldehida ne utječe bitno na točnost određivanja anhidrida.

Primljeno 7. siječnja 1952.

INSTITUT ZA INDUSTRIJSKA ISTRAŽIVANJA
ZAGREB

LITERATURA

- 1) Brit., 635.054, Distillers Co. Ltd., C. A., 1950, 7345.
- 2) B. V. Aivazov, N. P. Kejer i M. B. Neiman, Acta Physicochemica SSSR, (1941) 201; C. A., 1942, 3089; Saboro Yagi, Rev. Phys. Chem. Japan, 77 (1944) 18; C. A., 1947, 4698.
- 3) B. I. O. S. Final Report No. 75 i F. I. A. T. Final Report No. 145.
- 4) Faith, Keyes and Clark, Industrial Chemicals, New York 1950.
- 5) A. Johansson, C. A., 1948, 3287.
- 6) A. Lemman, C. A., 1946, 3369.
- 7) Fr., 781.326, 13. V. 1935., Akt. Ges. f. Stickstoffdünger, C. A., 1935, 6251.
- 8) U. S., 2,177.494, 24. X. 1940., Akt. Ges. f. Stickstoffdünger, C. A., 1940, 1037.
- 9) U. S. 2,170.002, 22. VIII. 1950, G. Benson (Shawinigan Chem. Ltd.), C. A. 1940, 116.
- 10) G. Benson, Chem. & Met. Eng., 47 (1940) 150; C. A., 1940, 3025.
- 11) Brit., 510,959, 10. VIII. 1939, H. Dreyfus., C. A., 1940, 5468.

- 12) Fr. 844.531, 26. VII. 1939, Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, C. A., 1940, 7299.
- 13) Njem., 694.699, 11. VII. 1940, J. Lösch, F. Walter, H. Behring i O. Schlötig (Akt. Ges. f. Stickstoffdünger), C. A., 1941, 5133.
- 14) Njem., 699.709, 7. XI. 1940, J. Lösch, F. Walter, H. Behring i O. Schlötig (Akt. Ges. f. Stickstoffdünger), C. A., 1941, 7421.
- 15) U. S., 2,221.026, 12. XI. 1941., C. J. Mallm i W. E. Fischer (Eastman Kodak Co.), C. A., 1941, 1414.
- 16) U. S., 2,225.486, 17. XII. 1941., H. L. Reichart Jr., (Carbide & Carbon Chemical Co.), C. A., 1941, 2160.
- 17) Brit., 514.268, 3. XI. 1939., Kodak Ltd., C. A., 1941, 4041.
- 18) U. S., 2,259.895, 21. X. 1942, F. König (Chem. Marketing Co. Inc.), C. A. 1942, 497.
- 19) Njem., 705.641, J. Lösch., F. Walter, H. Behring i O. Schlötig (A. G. f. Stickstoffdünger), C. A., 1942, 1955.
- 20) Kanad., 402.110, 6. I. 1942, J. C. Noel (Shawinigan Chem. Ltd.), C. A. 1942, 1955.
- 21) Njem., 581.808, 7. IX. 1939, J. Lösch (A. G. f. Stickstoffdünger), C. A., 1942, 2272.
- 22) Njem., 682.589, 28. IX. 1939, J. Lösch (A. G. f. Stickstoffdünger), C. A. 1942, 3190.
- 23) Brit., 540.915, 5. XI. 1941., W. H. Groombridge, C. A., 1942, 4521.
- 24) U. S., 2,283.209, 19. V. 1942, D. C. Hull and C. A. Marshall (Eastmann Kodak), C. A. 1942, 6171.
- 25) U. S., 2, 293.104, 18. VIII. 1943, J. E. Blutworth, C. A., 1943, 890.
- 26) U. S., 2,298.354, 13. X. 1943, H. Dreyfuss (Celanese Corp. of Amer.), C. A. 1943, 1449.
- 27) Brit., 545.971, 22. VI. 1942, Brit. Celanese Ltd, C. A., 1942, 2391.
- 28) U. S., 2,320.461, 1. VI. 1943, I. L. Murray i F. A. Roberts (Carbid & Carbon Chem. Corp.), C. A., 1943, 6279.
- 29) Belg., 443.894, 31. I. 1942, A. Wacker, Ges. f. elektrochem. Industrie C. A., 1945, 531.
- 30) Belg., 447.063, 31. X. 1942, A. G. f. Stickstoffdünger, C. A., 1945, 946.
- 31) U. S., 2,367.501, 16. I. 1945, D. C. Hull i C. A. Marshall (Eastmann Kodak), C. A., 1945, 3308.
- 32) U. S., 2,403.769, 9. VII. 1946, K. H. W. Tuerck i E. Brittain (Distillers Co, Ltd), C. A., 1946, 5970.
- 33) U. S., 2,411.567, 26. XI. 1946, J. W. Fischer, C. A., 1947, 1236.
- 34) Brit., 589.940, 3. VII. 1947, R. H. Hull i K. H. W. Tuerck (Distillers Co. Ltd), C. A., 1948, 587.
- 35) Brit., 604.269, 1. VII. 1948, K. Dreyfuss, C. A., 1949, 672.
- 36) Brit., 628.035, 22. VIII. 1949, A. Elce, H. M. Stanley i K. H. W. Tuerck, C. A., 1950, 3010.
- 37) Brit., 635.054, 5. IV. 1950, A. Elce, H. M. Stanley i K. H. W. Tuerck, C. A., 1950, 7345.
- 38) Fr., 940.075, 2. XII. 1948, Alaïs, Frogés i Camargue, C. A., 1950, 7345.

ABSTRACT

Catalytic oxidation of aldehydes to fatty acid anhydrides

T. VRBAŠKI and I. BRIHTA

No mention has been found in the literature that anhydrides of higher fatty acids have actually been prepared by direct oxidation of their aldehydes in the liquid phase by oxygen or air in the presence of catalysts as is the case with acetic anhydride on industrial scale. In this paper investigations are presented on the oxidation of n-butanal and 2-ethylhexanal to butyric and 2-ethylhexoic anhydrides respectively. The oxidation was carried out in a glass-column filled with glass rings at atmospheric pressure at approx. 40°C in the absence of diluents.

Tables 1a and 1b give the comparative yields of butyric and 2-ethylhexoic anhydride with different catalysts at approximately the same time of oxidation. The anhydrides have been in this case isolated by fractional distillation. Figure 1. gives diagrammatically the results of the oxidation of 2-ethylhexanal with the same catalyst but at different durations of the reaction. Samples of the oxidized mixture were this time

analysed at different intervals immediately as they were withdrawn from the reaction column, and the anhydride was determined according to A. Johansson and A. Leman by the methanol-pyridine method. The curve representing the absolute yield of 2-ethylhexoic anhydride (curve 1) has a time-maximum. This maximum is the result, according to theoretical considerations, of two simultaneous reactions, namely the oxidation of aldehyde to anhydride as the primary reaction and the subsequent hydrolysis of the anhydride, by the water formed during the reaction, to the corresponding acid.

Data of different constants of products obtained and reagents employed, are recorded in table 2, which suggest the need of certain corrections of data in some widely used handbooks of chemistry. Data on 2-ethylhexoic anhydride are recorded, as far as the authors are aware, for the first time in the chemical literature. Figure 3. represents the absorption of light of 2-ethylhexoic anhydride (a) and for the acid (b) between 200 to 1300 μ .

For a better understanding of the reaction mechanism an analogy with the flow of a fluid through two reservoirs with different orifices is proposed as represented on figures 2a and 2b. The influence of increased oxygen pressure during the oxidation on the yield of anhydride ($h_2' > h_2$) can also be understood from this analogy. The rate of flow from I or I' is the analogy of the rate of oxidation, and the rate of flow from II or II' the analogy of the hydrolysis of the anhydride formed.

INSTITUTE FOR INDUSTRIAL RESEARCH
ZAGREB, CROATIA

[Received, January 7, 1952]