



Doctoral Thesis

## Peroxide-mediated oxidations

**Author(s):**

Turrà, Natascia

**Publication Date:**

2013

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009904699> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 21087

# **PEROXIDE-MEDIATED OXIDATIONS**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

NATASCIA TURRÀ

MSc Chemical and Bioengineering, ETH Zurich

born on December 17, 1983

citizen of Zurich (ZH) and Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ive Hermans

Prof. Dr. Willem H. Koppenol

2013

## **SUMMARY**

Oxyfunctionalizing organic molecules is an important value creating step throughout the entire chemical value chain. Being the products of such reactions more reactive than the parent compound, the major challenge in this field is the prevention of side reactions and/or the consecutive overoxidation. Despite its importance, a fundamental understanding of the intrinsic chemistry, and the subsequent design of a tailored engineering environment, is often missing. Industrial oxidation processes are indeed to a large extent based on empirical knowhow. In chapter 1, the current state-of-the-art and the strategies for the industrial oxidation of cyclohexane are summarized.

Explosive gas mixtures are formed when hydrocarbon vapors and oxygen meet within certain limits. In chapter 2, the experimental set-up used to study aerobic oxidations under high pressure conditions is presented, together with appropriate safety measures to reduce the explosion probability and to protect personnel.

The reactor wall can have a significant effect on the observed activity and selectivity during lab-scale studies of oxidation reactions. This makes it difficult to record the background activity and selectivity of autoxidations. Fenton-type decomposition of peroxides *via* metal ions coming from the reactor wall not only reduces the efficiency, but it can also cause safety issues, when not anticipated, as it forms oxygen which can build explosive gas mixtures in the reactor. Scale-up problems may also arise since the reactor surface-to-volume ratio is inversely proportional to the reactor radius; large scale industrial

reactors are thus much less subjective to wall effects than small lab reactors. In order to reduce the reactivity of the reactor wall, and/or to prevent metal ion leaching, different construction materials have been tested for their inertness towards deperoxidation; Polyether Ether Ketone (PEEK) has shown to have the lowest activity and was thus chosen as the most adequate material for the autoclave inserts.

The homolytic cleavage of peroxide bonds, leading to the formation of free radicals, plays an important role in the (spontaneous) oxidation of a wide variety of hydrocarbons in presence of oxygen. Such aerobic oxidations can be desired (*e.g.*, for industrially applied autoxidations) or undesired (*e.g.*, food deterioration). In chapter 3, experimental and computational evidence for a molecule-induced homolytic dissociation mechanism between alkyl peroxide and compounds featuring weakly bonded H-atoms such as (di)unsaturated hydrocarbons is provided; substrates which are susceptible to autoxidation are not only reacting very rapidly with radicals, they are also faster in generating radicals *via* the described mechanism.

Chapter 4 focuses on the Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup>-induced decomposition of hydroperoxides (ROOH), referred to as deperoxidation. In the first step of the Fenton-type reaction cycle, alkoxy radicals (RO<sup>•</sup>) and Co<sup>III</sup>-OH species are generated upon the reaction of the Co<sup>II</sup> ion with ROOH. The catalytic cycle is closed upon the regeneration of the Co<sup>II</sup> ion through the reaction of the Co<sup>III</sup>-OH species with a second ROOH molecule, thus producing one equivalent of the peroxy radicals (ROO<sup>•</sup>). The deperoxidation of *tert*-butyl hydroperoxide by dissolved cobalt(II) acetylacetonate is studied by using UV/Vis spectroscopy *in situ* with a noninteracting solvent, namely, cyclohexane. Kinetic information extracted from experiments, together with quantum-chemical calculations, led to new mechanistic hypotheses. Even under anaerobic conditions, the Fenton-type cycle initiates a radical chain destruction of ROOH propagated by both alkoxy and peroxy radicals. This chain mechanism rationalizes the high deperoxidation rates, which are directly proportional to the cobalt

concentration. At higher cobalt concentrations, a net decrease of the reaction rate is observed. A clear inhibition mechanism could not be proposed, however, it is hypothesized that cobalt in a higher reaction order, forming dimers or oligomers, must be involved. For this reason, we decided to test a heterogeneous catalyst which obviously cannot undergo such dimerization being immobilized on a support.

The high pressure aerobic oxidation of cyclohexane was thus studied at 130 °C in the presence of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst, synthesized by flame spray pyrolysis. Characterization of the material indicates that at low Co loadings, Co<sup>II</sup> is predominantly present as tetrahedral species, whereas at higher loadings also small amounts of octahedral species can be found at the surface of the agglomerated nanoparticles. Catalytic experiments in chapter 5 demonstrate high activity, causing a complete *in situ* deperoxidation of the intermediate cyclohexyl hydroperoxide, similar to autoxidations carried out with the homogeneous catalyst Co(II) acetylacetonate. These results were independent of the Co loading of the particles. No rate deceleration was observed at higher cobalt concentrations. Hot separation and catalyst recycle tests corroborate the heterogeneous nature of the catalyst.

During these doctoral studies some steps could be made towards a better understanding of the complex autoxidation mechanism. Different approaches led to interesting insights. Several future research topics are proposed in the outlook to further characterize and verify the various mechanistic cycles.

## **ZUSAMMENFASSUNG**

Der chemische Ausdruck Oxidation, der in dieser Arbeit benutzt wird, bezieht sich ausschliesslich auf die Sauerstoffaufnahme durch organisches Material, und wird auch Oxifunktionalisierung genannt. Diese ist ein äusserst wichtiger wertschaffender Schritt in der gesamten chemischen Wertschöpfungskette. Die grösste Herausforderung innerhalb dieses Forschungsgebietes ist die Vermeidung von Nebenreaktionen und/oder von Überoxidationen, da die dabei entstehenden Produkte reaktiver sind als deren Edukte. Trotz ihrer Wichtigkeit, fehlt oft ein grundlegendes Verständnis der intrinsischen Chemie, und folglich der Planung eines bedarfsgerechten technischen Umfeldes. Tatsächlich basieren industrielle Oxidationsprozesse vorwiegend auf empirischem Wissen. Kapitel 1 fasst den gegenwärtigen Stand von Wissenschaft und Technik und die verschiedenen industriellen Verfahren zur Cyclohexanoxidation zusammen.

Explosive Gasgemische entstehen, wenn Kohlenwasserstoffdämpfe mit Sauerstoff innerhalb von bestimmten Grenzwerten in Kontakt kommen. In Kapitel 2 wird der Versuchsaufbau, der zur Forschung aerobischer Oxidationen unter Hochdruckbedingungen benutzt wurde, zusammen mit den angebrachten Sicherheitsmassnahmen zur Reduktion der Explosionsgefahr und zum Schutz des Personals vorgestellt.

Die Reaktorwand kann die beobachtete Aktivität und Selektivität während der Untersuchung der Oxidationen im Labormassstab erheblich beeinflussen. Dies erschwert die Bestimmung des Autoxidationsnulleffekts unter thermischen Bedingungen. Die Spaltung der

Peroxide durch Metallionen aus der Reaktorwand verringert nicht nur die Effizienz, sondern kann bei falscher Einschätzung erhebliche Sicherheitsprobleme verursachen, da diese Reaktion zur Sauerstoffbildung und folglich zu möglichen explosiven Gasgemische im Reaktor führen kann. Die Übertragung vom Labor auf eine technische Grossanlage wird dadurch ebenfalls erschwert, da sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis anti-proportional zum Reaktorradius verhält. Demnach reagieren Reaktoren im industriellen Masstab viel weniger sensitiv auf Wandeffekte als kleine Laborreaktoren. Verschiedene Werkstoffe wurden auf ihre Inertheit gegenüber Peroxidspaltung getestet, um die Eigenreaktivität des Reaktors und die Auslaugung der Metallionen zu unterbinden; Polyetheretherketon (PEEK) zeigte die niedrigste Aktivität und wurde deswegen als das geeignetste Material für die Autoklaveneinsätze gewählt.

Die homolytische Spaltung von Peroxidbindungen, die zur Bildung zweier freier Radikale führt, spielt eine wesentliche Rolle in der (spontanen) Oxidation von einer Vielzahl an Kohlenwasserstoffen unter Anwesenheit von Sauerstoff. Solche aerobischen Oxidationen können erwünscht (z.B. bei industriell angewandten Autoxidationen) oder unerwünscht (z.B. Lebensmittelfäulnis) sein. Kapitel 3 liefert experimentelle und rechnergestützte Belege für einen molekülinduzierten homolytischen Dissoziationsmechanismus zwischen Alkylperoxiden und Verbindungen, die schwach gebundene H-Atome aufweisen, wie zum Beispiel (zweifach) ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Substrate, die für Autoxidationen anfällig sind, reagieren nicht nur sehr schnell mit Radikalen, sie sind auch rascher in der Bildung von Radikalen mittels des beschriebenen Mechanismus.

In Kapitel 4 wird auf die  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -induzierte Spaltung von Hydroperoxiden ( $\text{ROOH}$ ), die auch als Deperoxidation bekannt ist, eingegangen. Im ersten Schritt des Reaktionszyklus nach Fenton werden Alkoxyradikale ( $\text{RO}^{\bullet}$ ) und  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$  Spezies durch die Reaktion von  $\text{Co}^{\text{II}}$  Ionen mit  $\text{ROOH}$  erzeugt. Der katalytische Zyklus wird durch die Wiederfreisetzung des  $\text{Co}^{\text{II}}$  Ions durch die Reaktion der  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-OH}$  Spezies mit einem zweiten  $\text{ROOH}$  Molekül geschlossen,

wobei ein Äquivalent an Peroxylradikalen entsteht ( $\text{ROO}^*$ ). Die Deperoxidation von *tert*-Butylhydroperoxid durch in Cyclohexan gelöstes Kobalt(II)acetylacetonat wurde *in situ* unter Verwendung von UV/Vis Spektroskopie untersucht. Die kinetischen Informationen, die aus den Experimenten gewonnen wurden, führten zusammen mit quantenchemischen Berechnungen zu neuen mechanistischen Hypothesen. Selbst unter anaeroben Bedingungen initiiert der Fentonzyklus eine Radikalkettenspaltung der ROOH Moleküle, die durch Alkoxy- und Peroxylradikale propagiert wird. Dieser Kettenmechanismus rationalisiert die hohe Deperoxidationsgeschwindigkeit, die direkt proportional zur Kobaltkonzentration ist. Eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei hohen Kobaltkonzentrationen beobachtet. Obwohl kein eindeutiger Inhibierungsmechanismus vorgeschlagen werden konnte, wird angenommen, dass das Kobalt in einer höheren Reaktionsordnung, d.h. durch die Bildung von dimeren oder oligomeren Spezies, eine entscheidende Rolle spielen muss. Aus diesem Grund wurde im Folgenden ein heterogener Katalysator getestet, da für diesen Dimerisierungen und Oligomerisierungen ausgeschlossen werden können, weil die Metallionen auf der Oberfläche eines Trägermaterials immobilisiert sind.

Die aerobische Oxidation von Cyclohexan wurde hierfür bei 130 °C und unter hohem Druck in Anwesenheit eines  $\text{Co/SiO}_2$  Katalysators, der durch Flammenspraypyrolyse (FSP) synthetisiert wurde, untersucht. Die Charakterisierung des Materials zeigte, dass die  $\text{Co}^{\text{II}}$  Spezies bei niedrigem Kobaltgehalt vorwiegend als tetraedrische Spezies vorhanden sind, während bei höherem Gehalt auch oktaedrische Spezies auf der Oberfläche der agglomerierten Nanopartikel zu finden sind. Die in Kapitel 5 dargestellten katalytischen Experimente ergaben hohe Aktivitäten, die eine vollständige *in situ* Deperoxidation des Zwischenprodukts Cyclohexylhydroperoxid zur Folge haben und somit ähnliche Ergebnisse zu den Autoxidationsexperimenten mit homogenem  $\text{Co(II)}$ -Katalysator liefern. Diese Resultate waren unabhängig vom Kobaltgehalt der Nanopartikel. Auch bei höheren Kobaltkonzentrationen wurde keine Geschwindigkeitsverminderung beobachtet. Die



Abtrennung des Katalysators im Verlauf der Reaktion (hot filtration test) sowie Tests zur Wiederverwertung des Katalysators bestätigten dessen heterogene Eigenschaft.

Während dieser Doktorarbeit konnten einige Schritte in Richtung eines besseren Verständnisses des äusserst komplexen Autoxidationsmechanismus gemacht werden. Unterschiedliche Ansätze führten zu interessanten Erkenntnissen. Einige mögliche Forschungsthemen, die zur weiteren Charakterisierung und Überprüfung verschiedener mechanistischer Zyklen führen könnten, werden im Ausblick vorgeschlagen.