

Studien über die Oxydation von n-Alkanen bei niederen Temperaturen (100°–130° C) mit Luft zu vorwiegend Fettsäuren

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, G. HEINZE, W. HERRMANN, R. KAISER,
O. MITTELSTAEDT, H. MOLL und H. SCHLIEF

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird Überblick über eine Serie von an gleicher Stelle folgenden Veröffentlichungen gegeben, die durch den Einsatz neuer Methoden (Messung der Reaktionsenthalpie, rechnerischer Einsatz von Kennzahlen, Chromatographie) zu wesentlichen, mit den bisherigen Vorstellungen nicht in Einklang stehenden Erkenntnissen führten. Ein mit den neuen Resultaten übereinstimmender Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

I.

Im Vorliegenden soll ein erster Überblick über eine Anzahl von anschließend erscheinenden Einzelveröffentlichungen gegeben werden, um diese von vornherein in einen festen Rahmen zu stellen. Auf die folgenden Artikel möchten wir deshalb in bezug auf alle Einzelheiten verweisen. Auch die Auseinandersetzungen mit der bisherigen reichen Literatur werden in den speziellen Publikationen vorgenommen.

Eine umfassende erneute Bearbeitung dieses schon so häufig wissenschaftlich und technisch studierten Gebietes wurde dadurch ausgelöst, daß die zunächst wenig beachtete Möglichkeit, technische Fettsäuren aus Paraffin zu gewinnen, unter besonderen wirtschaftlichen Voraussetzungen einen sehr starken Aufschwung erfuhr und dabei zeigte, daß zwar einerseits eine erhebliche Produktion von Fettsäuren verschiedenster Kettenlängen möglich ist, andererseits aber deren Eigenschaften und die technische Gesamtbilanz keineswegs befriedigen. Da nun einerseits das Angebot an vegetabilischen und animalischen Fetten wieder steigt, aus ihnen aber gewisse Kettenlängenbereiche von Fettsäuren, für die ein laufend steigender Bedarf vorliegt, nicht gedeckt werden können, andererseits die Oxo-Synthese und Reppe-Synthese auch als praktisch für Synthesefettsäuren einsatzfähige Verfahren vorliegen, schien es an der Zeit, erneut den Versuch einer abschließenden Bearbeitung der Paraffin-Oxydation zu machen, damit eine verbesserte Einschätzung dieses Verfahrens für die weitere Entwicklung möglich wird.

Bei Inangriffnahme dieser Arbeiten mit dem Ziel, bisher nicht geklärte Fragen zu beantworten oder zwischen in der Literatur sich wider-

sprechenden Auffassungen zu entscheiden, war uns klar, daß nur neue Wege mit neuen Methoden Erfolg haben konnten. Durch Untersuchungen auf den allseits bekannten Bahnen war zweifellos alles hierüber Erreichbare von berufener Seite bereits erzielt worden.

Neue Ergebnisse konnten durch Einsatz folgender Methoden erreicht werden:

1. Den Nachweis völlig reproduzierbarer Oxydations-Reaktionen.
2. Die quantitative Verfolgung aller energetischen Vorgänge.
3. Qualitative und quantitative Analyse aller eingebrachten Stoffe.
4. Qualitative und quantitative Analyse aller durch die Reaktion entstandener Stoffe.
5. Einsatz der Kennzahlmessungen als Analysenmethode.
6. Anwendung qualitativer und quantitativer papierchromatographischer Methoden.
7. Anwendung qualitativer und quantitativer säulenchromatographischer Methoden.

Zur Vereinfachung der Problemstellung verwendeten wir als Einsatzmaterial ein Braunkohlenteer-Hartparaffin aus destillativer Teeraufbereitung (Rositzer Paraffin), mit Kennzahlen:

n_D^{20} : 1,4234, E_{Prot} : 52,8°, ρ^{70} : 0,7782, SZ: 0,1, VZ: 0,3 JZ: 4,2.

Iso-Paraffingehalt: 4% \pm 1%.

Kettenlängendiagramm: C₂₀-C₃₀ der n-Paraffine:

C ₂₀ -C ₂₁ : 3,3%	C ₂₅ -C ₂₆ : 16,5%
C ₂₁ -C ₂₂ : 3,3%	C ₂₆ -C ₂₇ : 16,5%
C ₂₂ -C ₂₃ : 9,9%	C ₂₇ -C ₂₈ : 6,6%
C ₂₃ -C ₂₄ : 13,2%	C ₂₈ -C ₂₉ : 9,9%
C ₂₄ -C ₂₅ : 13,2%	C ₂₉ -C ₃₀ : 3,3%

Die Bestimmung des Isogehalts der Paraffine erfolgte nach der verbesserten Harnstoffmethode von H. SCHLIEF¹⁾. Das Kettenlängendiagramm der n-Alkane wurde auf destillativem Wege mittels einer Kolonne mit 5 theoretischen Trennstufen, dem Schmelzpunkt am rotierenden Thermometer und dem Brechungsexponenten festgestellt. Über besondere Methoden der Paraffin-Analyse wird später berichtet.

Außerdem setzten wir zur Klärung der Verhältnisse zwischen Gemischen und Reinalkanen als Modellsubstanzen reinstes Hexadecan, Heptadecan und Octadecan ein.

Die reinen Alkane wurden aus besonders gereinigter Fettsäure nach bekannten Methoden durch Bromabbau der Silbersalze und Reduktion der Bromide bzw. über die Esterreduktion mit Natrium zu Fettalkoholen und deren Reduktion hergestellt.

¹⁾ H. SCHLIEF, Chem. Techn. 6, 456 (1954).

Zum Studium der energetischen Bedingungen der Reaktion wurde ein isothermes Kalorimeter entwickelt²⁾. Durch den Einsatz dieses Gerätes konnte die bekanntlich insgesamt exotherme Wärmetönung auf $\pm 2,5\%$ bestimmt und während der etwa 24stündigen Reaktion von 15 zu 15' gemessen werden. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden, soweit sie nicht im Oxydator verblieben, teils in Kühlfallen festgehalten, teils durch Gasschreiber (URAS, magnet. O₂-Gerät) analysiert. Als Oxydationsmittel diente grundsätzlich Luft. Als Katalysator wurde vorwiegend Mn-Stearat eingesetzt.

Als analytisches Hilfsmittel erweisen sich die üblichen Kennzahlen und fettanalytischen Methoden unzureichend. Dies lag sowohl an den von uns zu prüfenden Oxydaten als auch an den Methoden selbst. Es mußten deshalb neue Kennwerte speziell für diese Arbeiten entwickelt werden, über die die folgende Tabelle unterrichtet:

- SZ Säurezahl in mg KOH pro Gramm in sek-propanolischer-benzolischer Lösung mit sek-propanolischer KOH,
 VZ Verseifungszahl in mg KOH pro Gramm wie oben,
 COZ CO-Zahl in mg KOH pro Gramm über das H₂O aus der katalysierten Oximierungsreaktion,
 OHZ OH-Zahl in mg KOH pro Gramm aus der katalysierten Azet-Anhydrid-Reaktion in Pyridin-Dioxan,
 UVP in Prozenten unverseifbarer Anteil aus 50proz. äthylalkoholischer Seifenlösung, erschöpfend mit Petroläther extrahiert,
 UVO in Prozenten Sauerstoffverbindungen aus dem UV (Unverseifbares), im Säulenchromatogramm extrahiert.

Bei Einhaltung besonders begrenzter Arbeitsbedingungen führen die nur kurz angegebenen Methoden zu Kennzahlen, die eine quantitative Aussage über funktionelle Gruppen machen. Über die Methoden und ein ihnen zugeordnetes Güte-Kriterium werden wir später berichten. Solche Kennzahlen können in rechnerische Beziehungen eingesetzt werden.

$$\text{Z. B. } \frac{\text{VZ} \cdot \text{Gewicht}}{56104} = \text{Mole vorhandener Karboxylgruppen nach alkalischer Spaltung}$$

oder

$$\frac{561(100 - \text{UVP})}{\text{VZ}_G} = \text{mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren nach der alkalischen Spaltung}$$

usw., wobei VZ_G die VZ am Rohoxydat ist.

²⁾ E. LEIBNITZ, Eine Untersuchung zur Methode der Reaktionskinetik der Paraffin-oxydation. Tagungsbericht der Chemischen Gesellschaft in der DDR 1953. Berlin 1954.

Tabelle

Nr.	H*	Fehler		H _K Annahme: Echte Ester
		in kcal	in %	
D ₁₀	284,18	± 9,95	± 3,5	365,74
D ₁₁	273,58	± 6,66	± 2,4	356,32
D ₁₃	334,77	± 8,78	± 2,6	413,36
D ₁₄	327,33	± 8,23	± 2,5	409,02
D ₁₅	318,85	± 9,40	± 2,9	420,34
D ₁₇	327,08	± 9,40	± 2,9	440,39
D ₁₈	320,91	± 7,23	± 2,3	369,96
D ₂₂	316,06	± 9,22	± 2,9	399,28

Wir hielten es für dringend notwendig, uns nicht nur auf thermodynamische und gemäß der obigen Zusammenstellung ermittelte Analysenkennzahlen zu stützen, sondern diese durch eine Reihe weiterer Untersuchungen in ihrer Aussagegüte zu überprüfen. Wie wir in den weiteren Veröffentlichungen im einzelnen zeigen werden, führen auch Fällungsmethoden, Potentiometrie, Konduktometrie, Chromatographie, erschöpfende Extraktion unter anderen zu einer Gesamtbilanzierung, die zu folgenden überraschenden Schlüssen führt:

1. Der oxydative Abbau des Alkans erfolgt nicht nach einer statistischen Verteilung über die Länge der Kette unter statistischem Bruch,
2. aus dem n-Alkan mit z. B. 18 (oder 17) Kohlenstoffatomen entsteht zuerst die n-Fettsäure mit 18 (oder 17) Kohlenstoffatomen.
3. Die entstandene Fettsäure wird unter β -Angriff zu niederen Fettsäuren aboxydiert. Dabei bilden sich vorwiegend β -Ketosäuren und ihnen gleichwertige Produkte. Als Hauptzwischenprodukt treten Methylketone auf. Das entstehende Fettsäurespektrum bildet sich aus dem oxydativen Abbau der primär entstehenden Fettsäuren, deren Kettenlänge praktisch der der vorliegenden Alkane gleich ist. Es ist unsymmetrisch aufgebaut und weist im Bereich C₁, C₂ ein Teilmaximum auf, das bis zu 50 Molprozent der gesamten entstehenden Fettsäuren ansteigen kann. Es bildet sich nur teilweise direkt bei der Behandlung mit Luft, teilweise bei der alkalischen Spaltung des Rohoxydats aus, indem hierbei die primär gebildeten Ketofettsäuren und ihnen gleichwertige Produkte gespalten werden unter Verlust von 1 oder 2 C-Atomen. Dies ist auch die Ursache für die scheinbare EZ von Paraffinoxydaten, der eine äquivalente Menge von OH-Gruppen nicht gegenübersteht.
4. Abau des Alkans, Bildung der Fettsäuren sowie weiterer Abbau der Fettsäuren und Bildung der Nebenprodukte usw. verläuft im

Tabelle

Abweichung von H* zu H _K		H _K Annahme: β-Ketosäuren	Abweichung von H* zu H _K	
in kcal	in %		in kcal	in %
— 81,56	—28,7	285,89	— 1,71	— 0,6
— 82,74	—30,2	273,27	+ 0,31	+ 0,1
— 78,59	—23,5	316,95	—18,32	+5,5
— 81,69	—25,0	313,66	+13,67	+4,2
—101,49	—31,8	319,90	— 1,05	—0,3
—113,31	—34,6	343,21	—16,13	—4,9
— 49,05	—15,3	291,29	+29,62	+9,2
— 83,22	—26,3	307,82	+ 8,24	+2,6

untersuchten Bereich nach kurzer Anlaufzeit mit völlig konstanter Geschwindigkeit.

Die Wärmetönungsmessung konnte den analytischen Befund bestätigen und ergänzen. Die Tabelle zeigt, wie sich die Wärmetönungen der Einzelreaktionen (berechnet aus den Verbrennungswärmen) zu der insgesamt gemessenen Gesamtwärmetönung zusammensetzen, wobei die Tabelle die Entscheidung zwischen der Annahme, ob die Esterzahl durch Ester (Laktone, Estolide u. ä.) oder durch β-Ketosäuren hervorgerufen wird, erlaubt. Auch hierzu werden wir noch weitere Einzelheiten mitteilen, ebenso zu der am Rande interessanten Feststellung, daß es sich durchweg um Reaktionen nullter bzw. erster Ordnung handelt.

Die im Bereich 100° bis 130° geltenden reaktionskinetischen Beziehungen lauten für die Paraffinoxidation bei konstanten Reaktionsbedingungen und bis zu 30proz. Alkanumsatz

$$F_E = f(P_A) \quad A = f(t, T) \quad v = f(T)$$

$$v_{100^\circ} : v_{115^\circ} : v_{130^\circ} = 1 : 3 : 5$$

für die anschließende Fettsäureoxydation:

$$F_E = f(P_A) \quad A = f(t, T) \quad v = f(T)$$

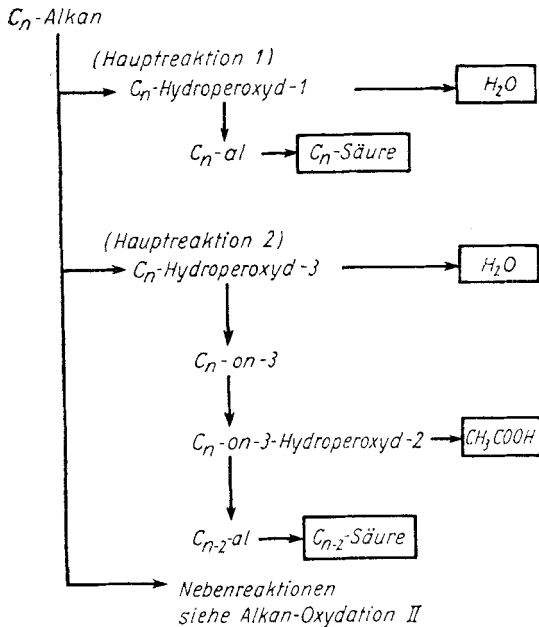
$$v_{100^\circ} : v_{115^\circ} : v_{130^\circ} = 1 : 2,9 : 4,4$$

$$v_{\text{Alkanoxydation}} : v_{\text{Fettsäureoxydation}} \sim 1 : 2,75$$

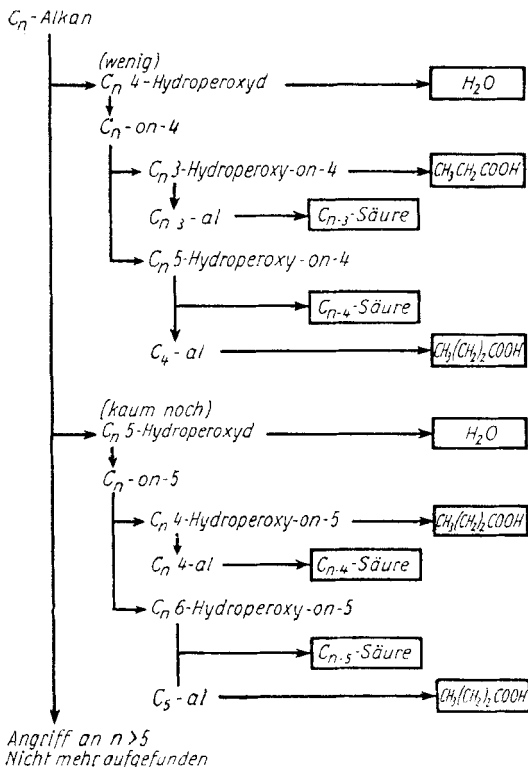
F_E = Qualität des Endproduktes, P_A = Qualität des Ausgangsproduktes, t = Reaktionszeit, T = Temperatur, A = Ausbeute an saurem Endprodukt, v = Reaktionsgeschwindigkeit. Die Funktionen wurden empirisch ermittelt, worüber berichtet wird.

Die von uns im einzelnen erzielten Untersuchungsergebnisse machen folgenden Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:

1. Alkanoxydation I



2. Alkanoxydation II



[Der Kürze halber werden folgende Bezeichnungformen verwendet: Fettsäuren und Alkane werden nach ihrer Kettenlänge in C-Atomen benannt (Octadecan heißt C_{18} -Alkan, Stearinsäure heißt C_{18} -Säure). Die Stellen im Alkanmolekül werden wie üblich genummert (Methylhexadecylketon heißt: C_{18} Alkanon (2)). Die Stellen im Fettsäuremolekül werden wie üblich mit α , β , γ usw. bezeichnet.]

Der Mechanismus gelte zunächst für Alkane zwischen 15 und 30 Kohlenstoffatomen (Pentadecan, C_{15} und Triakontan C_{30}). Der Sauerstoff greift am Alkanmolekül hauptsächlich in (1)-Stelle [an der Methylgruppe] und in (3)-Stelle an. Der Angriff an der (2)-Stelle ist fast unmöglich. Die (4)-, (5)-, (6)- usw. Stelle wird in erheblich geringerem Maße und mit abnehmender Wahrscheinlichkeit angegriffen.

Die primär gebildeten Hydroperoxyde zerfallen zum C_n -Alkanal bzw. C_n -Alkanon-(3). Die Reaktion geht über die entsprechenden Hydroperoxyde (Persäure, Ketohydroperoxyd) zu den Fettsäuren. Diese werden sofort (schneller als der Nachschub erfolgt) weiter aboxydiert.

Hauptzwischenprodukt: Methylketone.

Hauptendprodukt: β -Ketosäuren (daher die Esterzahlen) und die kurzen Spaltstücke HCOOH , CO , H_2O , CO_2 , CH_3COOH .

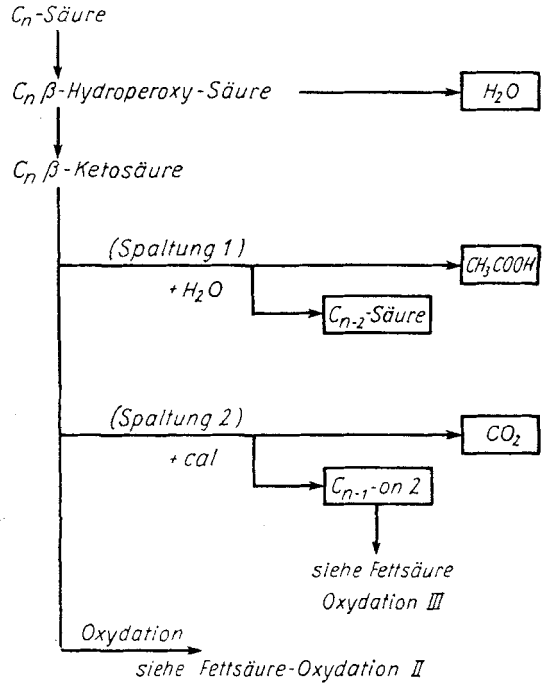
Eine solche Deutung des Gesamtablaufs ermöglicht, wie sich in den weiteren Mitteilungen noch im einzelnen zeigen wird:

1. Zwanglose Deutung des auch betrieblich gegebenen Anfalls an Fettsäuren, Wasser und Nebenprodukten in bezug auf ihre gegenseitigen Mengenverhältnisse in Abhängigkeit vom Einsatzmaterial, was bisher nicht möglich war.

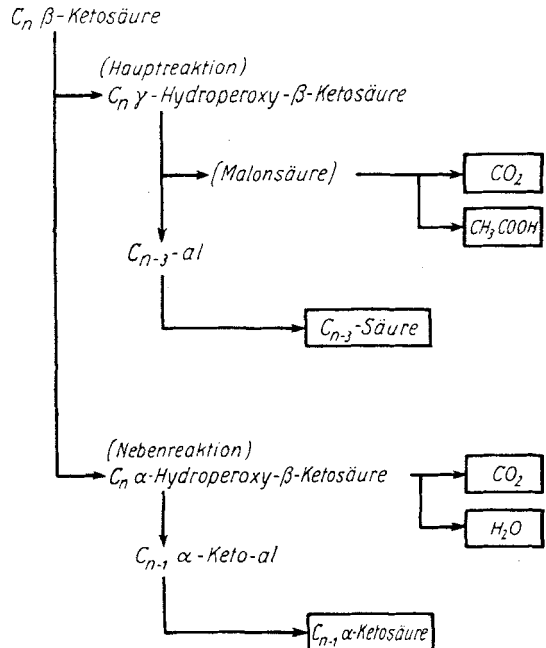
2. Erklärung für das Vorhandensein von komplizierteren Fettsäuren in allen Fraktionen, die vorzugsweise als α -Ketosäuren erkannt wurden.

3. Auftreten einer scheinbaren Esterzahl und die Deutung der Mitbeteiligung der Alkalisplaltung an der eigentlichen Fettsäurebildung.

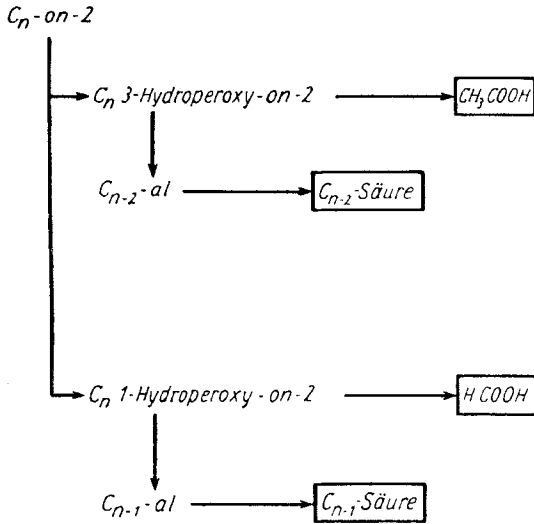
3. Fettsäureoxydation I



4. Fettsäureoxydation II



5. Fettsäureoxydation III



Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1955.