

Zum Verlauf der Oxydation von Olefinen in flüssiger Phase. I.

Untersuchungen über den Verlauf der ozonitierten Oxydation von Dodecen-1

VON ANNELIESE GREINER¹⁾

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über Untersuchungen des Verlaufs der Oxydation bei geradkettigen Monoolefinen am Modell Dodecen-1 berichtet, insbesondere über den stimulierenden Einfluß eines Zusatzes von Ozon zum Oxydationsgas auf den Reaktionsablauf.

1. Einleitung

Die Gewinnung sauerstoffhaltiger Verbindungen durch direkte Oxydation von technisch leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffen ist ein Problem, an dem in vielen Ländern gearbeitet wird. Da in den letzten 10 Jahren ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch verbesserte technische Verfahren in steigendem Maße zur Verfügung stehen, gewinnt die Direktoxydation von Olefinen zunehmendes Interesse²⁾. Durch die Doppelbindung im Molekül ist der Ort des Sauerstoffangriffs fixiert und man kann unter bestimmten Versuchsbedingungen zu relativ einheitlichen Produkten gelangen. Entsprechend der Thematik unseres Instituts haben wir unsere Untersuchungen auf die Oxydation langkettiger Monoolefine mit endständiger Lage der Doppelbindung beschränkt, wobei uns neben dem kinetischen Verlauf der Oxydation insbesondere die Bedingungen der Bildung der Epoxide interessierten, worüber wir im 2. Teil berichten werden.

Es besteht heutzutage kein Zweifel mehr, daß bei der Autoxydation von Olefinen zunächst Hydroperoxide gebildet werden³⁾. Das Ausmaß der Oxydation wird durch die Struktur des Olefins beeinflußt. Die Hydroperoxidbildung ist bei aliphatischen Olefinen am geringsten, wenn die Doppelbindung

¹⁾ Experimenteller Teil mit CHRISTINE GARKISCH.

²⁾ F. BROICH, Chem.-Ing.-Techn. **34**, 45 (1962).

³⁾ E. G. E. HAWKINS, Organic Peroxides, Spon, Ltd. 1961 London.

am Ende einer geraden Kette sitzt. Die Hydroperoxidbildung verläuft also parallel zur α -Methylenaktivität. Bei fortschreitender Oxydation oder bei höherer Temperatur zerfallen die zunächst entstandenen Hydroperoxide unter Bildung von Sekundärprodukten, wie Hydroxyverbindungen, Carbo-nyl- und Carboxylverbindungen sowie Spaltprodukte.

Außer diesen Verbindungen mit gleicher C-Anzahl wie das Olefin sowie den Produkten, die durch Verschiebung der Doppelbindung und Kettenabbruch entstehen können, erhält man noch eine weitere Serie von Produkten. Dies sind: Epoxide, Glykole und Produkte der oxydativen Aufspaltung der Doppelbindung.

2. Experimenteller Teil

a) Versuchsdurchführung

Die für die Oxydationsversuche eingesetzten n-Olefine Octen-1, Decen-1, Dodecen-1 und Hexadecen-1 haben wir uns auf katalytischem Wege aus den entsprechenden Alkoholen durch Dehydratisierung über neutralem, mit Pyridindampf behandeltem Al_2O_3 hergestellt. Der Gehalt an endständigen Kohlenstoffdoppelbindungen beträgt in diesen Olefinen etwa 94–98%, wie infrarotspektrographische, quantitative Bestimmungen ergaben. Für jeden Versuch haben wir 0,25 Mol eingesetzt. Bei einigen Versuchen wurde das Olefin mit einem hochsiedenden Paraffinöl auf 50 oder 25% dieser Menge verdünnt. Die Oxydation erfolgte in einem mit einem Heizmantel versehenen Glasreaktor, der an einen Thermostaten angeschlossen war. Der Reaktor ist mit einem Gaseinleitungsrohr und Fritte sowie Rückflußkühler und Wasserabscheider versehen. Sauerstoff und Stickstoff wurden über Strömungsmesser eingeleitet. Bei den Versuchen mit Ozonzusatz wurde der Sauerstoff durch einen Laborozonisator geleitet. Die Versuche sind mit verschiedenen Gasgemischen durchgeführt worden — Sauerstoff, Luft sowie Sauerstoff-Stickstoffgemische, die 1–5 l Sauerstoff und 35 l Stickstoff, also 2,5–10% Sauerstoff, enthielten.

b) Zur Analytik

Da bei allen Oxydationsversuchen eine gewisse Streuung der Werte auftritt, die Versuche nicht streng reproduzierbar sind, haben wir immer etwa 3–5 gleiche Versuche durchgeführt. Von diesen ist in der Auswertung je einer, der als repräsentativ für mehrere anzusehen ist, angeführt. Mit einem Probennehmer wurden alle 2 bzw. 4 Stunden Proben entnommen, um den Verlauf der Oxydation festzustellen. Für Bilanzversuche wurden die Proben erst am Ende des Versuchs nach der Auswaage genommen.

Für die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Oxydation konnten weder die IR-Spektroskopie noch die Gaschromatographie herangezogen werden, wir waren auf die Ermittlung der Kennzahlen angewiesen. Solange man sie nicht als absolute Größen wertet, sondern lediglich unter dem Aspekt des kinetischen Verlaufs der Reaktion betrachtet, erfüllen sie auch ihren Zweck.

Säure-, Ester- und Jodzahl werden nach den üblichen Standardbestimmungen ermittelt, die Peroxidzahl durch einständiges Erhitzen (unter Rückfluß) der Probe mit KJ in Eisessig und Chloroform (2:1).

Die Carbonylbestimmung ist bekanntlich beeinflussbar durch gleichzeitige Anwesenheit von Peroxid und Säure. Ähnliches trifft für die OH-Zahlen zu, hier stört sowohl Hydroper-

oxid als auch das Epoxid. Sie sind daher immer stark überhöht und wir haben sie nicht zur Auswertung herangezogen.

Die Carbonylbestimmung erfolgt nach der Arbeitsvorschrift von SMITH und MITCHELL⁴). Die von den beiden Autoren festgestellte Erhöhung der Carbonylzahlen in Anwesenheit von Hydroperoxiden und Säuren konnten wir eliminieren, indem wir als Lösungsmittel für das Hydroxylaminhydrochlorid nicht Äthanol sondern Dioxan einsetzten. Allerdings erhöht sich dadurch die Fehlergrenze auf etwa 10%.

Der Olefingehalt des Oxydats sowie der Anteil an nichtendständiger Doppelbindung im Olefin vor und nach der Oxydation ist mit Hilfe der Infrarotspektrographie quantitativ bestimmt worden.

Für die laufende Verfolgung der Oxydation haben wir die übliche Jodzählbestimmung herangezogen. In einer Testreihe wurde die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der titrimetrischen Bestimmung mit denen der quantitativen IR-Bestimmung — jeweils im Oxydat — nachgewiesen.

Eine Fehlermöglichkeit liegt noch bei dem Anteil an Olefin, der bereits eine sauerstoffhaltige funktionelle Gruppe trägt, wie Dodecen-1-ol-3. Diese Doppelbindung wird durch die jodometrische Bestimmung mit erfaßt.

Qualitativ konnten auch die Epoxide IR-spektrographisch nachgewiesen werden durch Banden bei 840 und 1270 cm^{-1} . Eine quantitative Bestimmung von Epoxid im Oxydat war nicht möglich, da die Banden infolge der Beeinflussung durch die Carbonylverbindungen im Oxydat nicht sehr intensiv sind und erst bei Epoxidgehalten von 10–15% deutlich auftreten.

Wir haben daher für die quantitative Epoxidbestimmung die von SWERN und FINDLEY⁵) angegebene Methode der Umsetzung mit wasserfreier Salzsäure in Dioxan angewandt, bei der die überschüssige HCl zurücktitriert wird.

Die Beeinflussung der anderen Oxydationsprodukte auf diese Bestimmungsmethode haben wir in einer Testreihe geprüft, bei der wir steigende Mengen eines reinen Dodecanepoxids zu einem epoxidhaltigen Oxydat zugesetzt haben. Die Abweichungen betragen bei sehr niedrigen Einwaagen an zugesetztem Epoxid maximal 8%. Eine zusätzliche Einwaage von 50% Dodecen-1 zeigte keinerlei Beeinflussung der Genauigkeit der Methode.

Anhand von Gaschromatogrammen haben wir geprüft, ob das Oxydat neben Dodecanoxid-1,2 auch Epoxid-2,3 enthält. Dieses konnte nur in Spuren nachgewiesen werden, entsprechend dem geringfügigen Anteil nichtendständigen Olefins. Kürzerkettige Epoxide sind nicht enthalten, so daß die Gehaltsbestimmung auf der Grundlage des Molekulargewichtes des Dodecanoxides berechtigt ist.

3. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in einer Reihe von Tabellen und Kurven zusammengefaßt. Tab. 1 gibt eine Aufstellung wieder, die über den Einfluß des Zusatzes von Ozon zur Oxydationsluft auf den Umsatz orientiert.

Die Abnahme der Jodzahl im Verlaufe der Oxydation kann als Maßstab für den Grad der Oxydationseinwirkung dienen. Aus der Abnahme der Jodzahl läßt sich der Umsatz an eingesetztem Olefin berechnen. Da bei der Oxydation von Olefinen auch ungesättigte sauerstoffhaltige Verbindungen ent-

⁴) D. N. SMITH u. J. MITCHELL, *Analytic. Chem.* **22**, 750 (1950).

⁵) D. SWERN u. T. W. FINDLEY, *Analytic. Chem.* **19**, 414 (1947).

Tabelle 1
Einfluß des Ozonzusatzes auf den Umsatz

| T (°C) | Versuchsbed. | | Ozonzusatz | | Umsatz % | Vers.- dauer h | Max. PO-Zahl (mg O pro g) |
|-----------|-----------------------|-------------|-------------------------------------|---------------------|-------------|----------------------|---------------------------------|
| | O ₂ l/h | Luft l/h | O ₃ - Konz. Vol.-% | Init. dauer h | | | |
| 50 | 20 | | | | 0 | 10 | 4 |
| 50 | 20 | | 1,5 | 2 | 10 | 10 | 6 |
| 90 | 20 | | | | 0 | 10 | 4 |
| 90 | 20 | | 1,5 | 1 | 10 | 9 | 5 |
| 90 | | 20 | | | 6 | 12 | 3 |
| 90 | | 20 | 2,4 | 2 | 22 | 10 | 7 |
| 110 | | 20 | | | 15 | 12 | 7 |
| 110 | | 40 | 0,01 | 4 | 17 | 12 | 7 |

stehen, können diese Zahlen nicht als absolute Werte angesehen werden, aber als Gradmesser für den Oxydationsverlauf sind sie aussagekräftig. Aus den Werten geht deutlich hervor, daß ein Zusatz von Ozon die Oxydation des Olefins beschleunigt. Sehr geringe Mengen von Ozon zeigen nur eine unwesentliche Beschleunigung der Oxydation.

Bei den Versuchen oberhalb 110° verläuft die Oxydationsreaktion an sich so schnell, daß eine Beschleunigung durch Zusatz von Ozon nicht mehr eindeutig feststellbar ist. Die Tendenz der Beschleunigung der Reaktion ist aber auch bei diesen Versuchen abzulesen.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die maximalen Peroxidzahlen, die im Verlaufe eines Versuches auftraten, aufgetragen. Eine Peroxidzahl von 4 entspricht 5% Dodecen-1-Hydroperoxid. Eine merkliche Anhäufung von Hydroperoxiden konnte in allen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen nicht festgestellt werden. Infolgedessen fanden wir keine exakten Anhaltspunkte für eine Beeinflussung der Hydroperoxidbildung durch Zusatz von Ozon. Die aus den Kurven abzulesende Beschleunigung der Hydroperoxidbildung im Anfangsstadium der Reaktion ist nicht voll beweiskräftig, da die Werte innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode liegen (Abb. 1).

Die Versuche bei höheren Temperaturen — über 100° — zeigen im allgemeinen eine etwas größere Peroxidanhäufung als die Versuche bei niedrigerer Temperatur, aber über 10–15% steigen die Werte nicht an.

Auffallend ist, daß die Peroxidwerte im Verlauf der Oxydation zwei Maxima aufweisen (Abb. 1 und 2).

Aus der Abb. 3 ist der Verlauf der Carbonylbildung in den Versuchen mit und ohne Ozoninitierung — unter sonst gleichen Bedingungen bei

110° — zu ersehen. Deutlich ist der Einfluß des Ozons durch eine beschleunigte Zunahme der Carbonylzahl zu erkennen.

Die der Oxydationsluft zugesetzte Ozonkonzentration spielt eine große Rolle, wie die Abb. 4 zeigt. Die Beschleunigung durch eine höhere O₃-Kon-

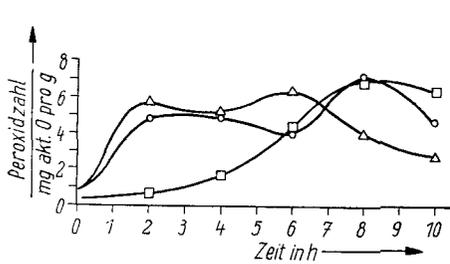


Abb. 1. Hydroperoxidbildung
 ○ 90°, 20 l/h Luft, 2 h initiiert mit 2,5 Vol.-% O₃.
 △ 110°, 20 l/h Sauerstoff, 2 h initiiert mit 2,5 Vol.-% O₃
 □ 110°, 20 l/h Sauerstoff

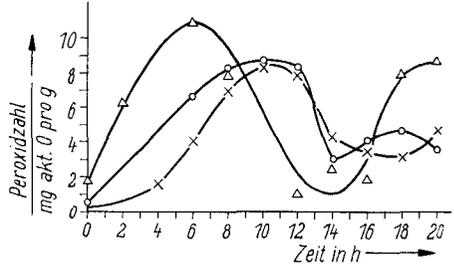


Abb. 2. Hydroperoxidbildung
 × 110°, 20 l/h Sauerstoff
 ○ 110°, 20 l/h Sauerstoff, 6 h initiiert mit 0,1 Vol.-% O₃
 △ 130°, 40 l/h Luft

zentration ist augenfällig. Interessant ist der Vergleich zur Abb. 3, die zeigt, daß durch Luftoxydation die Carbonylbildung zwar langsamer beginnt, aber zu einer größeren Carbonylanhäufung führt.

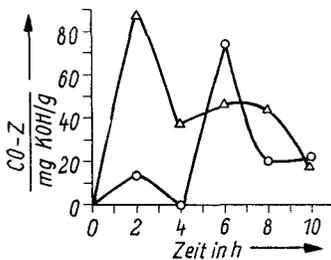


Abb. 3. Carbonylbildung bei 110°
 ○ 20 l/h Sauerstoff
 △ 20 l/h Sauerstoff, 2 h initiiert mit 2,4 Vol.-% O₃

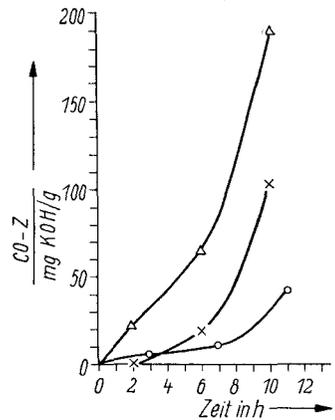


Abb. 4. Carbonylbildung bei 110°
 × 20 l/h Luft
 ○ 20 l/h Luft, 3 h initiiert mit 0,1 Vol.-% O₃
 △ 20 l/h Luft, 1 h initiiert mit 1 Vol.-% O₃

Die Abb. 5 zeigt den Ozoneinfluß bei Oxydation mit verdünnter Luft bei 130°.

In der Abb. 6 ist zum Vergleich der Verlauf der Carbonylbildung bei Oxydation mit Sauerstoff, Luft und Luft/Stickstoff-Gemisch aufgetragen.

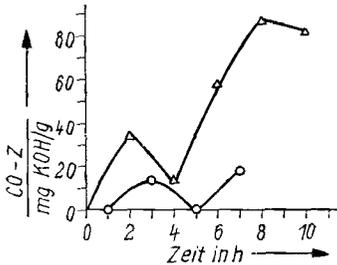


Abb. 5. Carbonylbildung bei 130°
 ○ 10 l/h Luft / 30 l/h Stickstoff
 △ 10 l/h Luft / 30 l/h Stickstoff,
 1 h initiiert mit 2 Vol.-% O₃

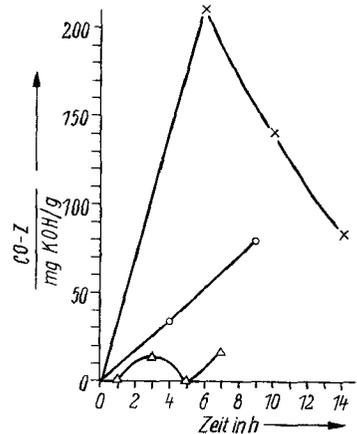


Abb. 6. Carbonylbildung bei 130°
 × 20 l/h Sauerstoff
 ○ 20 l/h Luft
 △ 10 l Luft / 30 l Stickstoff/h

Die Säurebildung ist in noch stärkerem Maße als die Carbonylbildung durch Zugabe von Ozon beeinflussbar. In der Abb. 7 ist der Verlauf der Säurebildung bei gleicher Temperatur und unter Einsatz unterschiedlicher Gasgemische aufgetragen. Der Einfluß des Ozons ist selbst bei geringen Konzentrationen deutlich. Die Esterzahlen entsprechen ungefähr dem Verlauf der Säureentwicklung, obwohl mit der Esterzahl nicht nur reine Ester, sondern auch andere Verbindungen erfaßt werden.

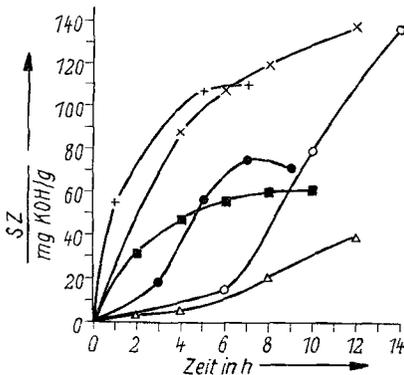


Abb. 7. Säurebildung bei 130°
 × 20 l/h Sauerstoff
 + 20 l/h Sauerstoff, 1 h initiiert mit
 0,01 Vol.-% O₃
 ○ 40 l/h Luft
 ● 20 l/h Luft, 9 h initiiert mit 0,01 Vol.-% O₃
 △ 10 l/h Luft / 30 l/h Stickstoff
 ■ 10 l/h Luft / 30 l/h Stickstoff, 1 h initiiert
 mit 2 Vol.-% O₃

Eine Epoxidbildung konnte in unterschiedlichem Ausmaß in allen Versuchen nachgewiesen werden.

Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit der Epoxide wird ihre Bildung durch Anwesenheit von Säuren und Wasser stark beeinflusst. Infolgedessen sind höhere Epoxidausbeuten nur unter solchen Versuchsbedingungen zu erwarten, bei denen das Reaktionswasser entfernt wird und die Säurebildung gering bleibt. Versuche, durch Zusatz von Magnesiumoxid die entstehende Säure abzufangen, zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch stark herabgesetzt wird. Die Epoxidbestimmung dagegen zeigt zu hohe Werte, die auf Spuren von MgO in der zentrifugierten und filtrierten Untersuchungsprobe und entsprechende HCl-Bindung bei der Titration zurückzuführen sind.

Die Epoxidbildung beginnt erst in nennenswertem Umfang bei Temperaturen über 100° , darunter bleiben die Epoxidgehalte unterhalb 5%. Der Verlauf wird durch Zusatz von Ozon deutlich beschleunigt, wie die Abb. 8 zeigt.

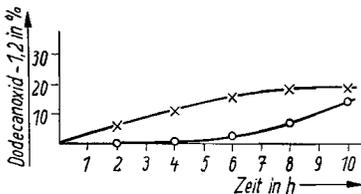


Abb. 8. Epoxidbildung bei 110°
 × 20 l/h Sauerstoff, 2 h initiiert mit 2,4 Vol.-% O_3
 ○ 20 l/h Sauerstoff

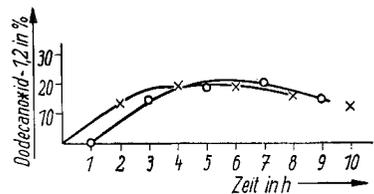


Abb. 9. Epoxidbildung bei 130°
 × 10 l/h Luft / 30 l/h Stickstoff, 1 h initiiert mit 2 Vol.-% in Luft
 ○ 5 l Sauerstoff / 35 l Stickstoff/h

Höhere Ausbeuten an Epoxid treten bei der Oxydation mit einem durch Stickstoff verdünnten Luftgemisch auf, wenn gleichzeitig bei etwas höheren Temperaturen gearbeitet wird. Abb. 9 gibt die Epoxidbildung bei 130° wieder. Der Zusatz einer größeren Konzentration an Ozon im Anfangsstadium der Reaktion bewirkt auch hier eine merkliche Beschleunigung der Epoxidbildung. Eine geringere Menge Ozon über 3 Stunden verteilt zeigt faktisch keine Beeinflussung.

Die Epoxidbildung zeigt ein Maximum, das bei allen Versuchen — unabhängig von der Temperatur — bei einem Umsatz an Dodecen-1 von ungefähr 50% liegt.

Zusammenfassung

Die Untersuchung des Verlaufs der Oxydation bei geradkettigen Olefinen am Modell Dodecen-1 ergab, daß in Analogie zu früheren Untersuchungen

an Paraffinen⁶⁾ der Zusatz von Ozon zum Oxydationsgas eine stimulierende Wirkung auf den Reaktionsablauf ausübt. Dies wird besonders deutlich in der Umsatzerhöhung sowie in der beschleunigten Carbonyl- und Säurebildung. Die Stimulierung ist abhängig von der Ozonkonzentration, wobei Konzentrationen von 1–3 Volumenprozent die günstigste Wirkung zeigen.

Die Hydroperoxidbildung bleibt im Verlaufe der Oxydation gering. Sie durchläuft zwei Maxima. Eine Beeinflussung der Bildungsgeschwindigkeit durch Ozonzusatz scheint vorzuliegen, kann aus den vorliegenden Versuchsdaten aber nicht beweiskräftig geschlossen werden, da die Erhöhung der Werte zum großen Teil noch innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode liegen.

Berücksichtigt man die Möglichkeit der direkten Reaktion zwischen gebildetem Hydroperoxid und Olefin, so verdient die Tatsache, daß die Epoxidbildung durch Zusatz von 1–3 Volumenprozent Ozon deutlich beschleunigt wird, besonderes Interesse. Höhere Ausbeuten werden dabei nicht erzielt. Das Auftreten eines Maximums der Epoxidbildung bei einem Umsatz an Olefin von etwa 50% deuten wir dahingehend, daß die Epoxidbildung nicht so eindeutig durch einen Radikalkettenmechanismus zu erklären ist, wie die Bildung von Carbonylen, Carboxyl- und Hydroxyverbindungen, sondern die polare Reaktion zwischen Hydroperoxid und Olefinen eine entscheidende Rolle spielt.

Zu diesem Problem werden wir in Kürze noch weitere Untersuchungsergebnisse vorlegen.

⁶⁾ G. WAGNER, J. prakt. Chem. [4] 15, 327 (1962).

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1967.