

Zeitschrift für angewandte Chemie

36. Jahrgang S. 125—128

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil Seite VII.

28. Februar 1923, Nr. 17

Zur Oxydation des Paraffins mittels Luftsauerstoff.

Von AD. GRÜN und E. ULRICH.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig a.E.
(Eingeg. 21./I. 1923.)

Vor etwa zwei Jahren haben wir gemeinschaftlich mit Th. Wirth einiges über die Oxydation von Paraffin mitgeteilt¹⁾. Wir gaben unter anderem an, daß wir in einem Falle nach zwölfstündiger Oxydation bei 160° ein Produkt mit nur 13,6% Unverseifbarem und 86,4% Fettsäuren erhielten. In dem (uns erst jetzt zugegangen) 5. Band des Werkes „Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Koble“²⁾ berichtet nun Wilhelm Schneider, daß er eine so weitgehende Oxydation nicht erzielen konnte. Ein Versuch bei 160° ergab nur 10%, ein zweiter Versuch bei 170° nur 14% wasserunlösliche Säuren. Die Aufklärung dieser Unstimmigkeit, die uns obliegt, ist einfach. Herr Schneider hat schon selbst das Richtige vermutet, denn er schließt seine Abhandlung mit den Worten: „Vielleicht hat Grün mit einem viel stärkeren Luftstrom gearbeitet, dann liegt aber immer die Gefahr vor, daß reichliche Verluste entstehen. Angaben über die Mengen der je Stunde durchgeleiteten Luft macht Grün nicht.“

Wir haben tatsächlich mit einem vielfach stärkeren Luftstrom gearbeitet. Während Herr Schneider für 100 g Paraffin nur 100 l in der Stunde anwendete, haben wir in dem erwähnten Falle 1200 l stündlich durch das Paraffin getrieben. Ferner ist richtig, daß durch einen so starken Luftstrom leichterflüchtige Reaktionsprodukte abgetrieben werden (von denen aber bei zweckmäßiger Ausgestaltung der Apparatur³⁾ nichts verloren geht), so daß das im Apparat verbleibende Reaktionsgemisch auch dadurch eine Anreicherung an höheren, wasserunlöslichen Fettsäuren erfährt. Vor allem bezog sich aber unsere Prozentangabe auf die gesamten Fettsäuren, einschließlich der wasserunlöslichen. Immerhin war unsere Ausbeute an wasserunlöslichen Fettsäuren allein noch 6–7 mal größer als die von Schneider erhaltene Ausbeute. — Wenn wir in unserer ersten Mitteilung keine Angaben über die verwendeten Luftmengen machten, die übrigens auch in den einschlägigen Veröffentlichungen anderer Autoren fehlen, so geschah das aus patentrechtlichen Gründen. Wir hatten seinerzeit gefunden, daß die technische Lösung des Problems der Paraffinoxidation fast einzig in der Anwendung genügender Luftmengen liegt; wir konnten feststellen, daß dann kostspieligere Reaktionsbedingungen wie Verwendung katalytischer Beschleuniger, Alkali zum Binden der Fettsäuren, übermäßige Verlängerung der Einwirkungsduer, Überdruck, von einer gewissen Luftgeschwindigkeit an selbst Mischvorrichtungen entbehrlich sind, und trotzdem höhere Ausbeuten erzielt werden. Der technische „Mehreffekt“ der einfachen, für unser Verfahren kennzeichnenden Maßnahme stand also außer Zweifel. Man mußte aber doch in Betracht ziehen, daß die Patentämter diese Maßnahme als naheliegend und deshalb nicht patentbegründend betrachten könnten. Wir wollten deshalb abwarten, ob auch andere Beobachter zum gleichen Ergebnis gelangten. Es war nicht der Fall; trotzdem das Gebiet in der letzten Zeit reichlich bearbeitet wurde, fanden wir weder in einer Patentbeschreibung noch in einer Abhandlung die Feststellung, daß die Stärke des Luftstromes für die Oxydation ausschlaggebend ist. Selbst Herr Schneider, gewiß ein vorzüglicher Kenner des Gebietes, zieht die Verstärkung des Luftstromes erst post festum und nur zur Erklärung unserer Resultate in Betracht. Daraus ergibt sich, daß diese Maßnahme nicht naheliegend oder im patentrechtlichen Sinne handwerksmäßig ist. Was zu beweisen war.

Mit der Angabe, daß der Verlauf der Paraffinoxidation im wesentlichen von der angewendeten Luftmenge abhängt, ist natürlich nicht gesagt, daß der Luftstrom so stark als nur möglich sein soll; das ist nicht einmal vorteilhaft. Die Luftgeschwindigkeit muß auch bis zu einem gewissem Grade auf die übrigen Reaktionsbedingungen abgestimmt sein, nur ist eine Mindestgeschwindigkeit nötig, sonst verläuft die Reaktion unter allen Umständen, auch bei Erhöhung der Temperatur, Verwendung von Sauerstoffüberträgern usw. viel zu langsam. Es ist demnach verständlich, daß Herr Schneider, der einen Luftstrom von nur 100 l stündlich anwendete, lange nicht so hohe Ausbeuten erzielen konnte, wie wir mit einem zwölffach stärkeren Luftstrom. Allerdings scheinen seine Fettsäureausbeuten auch im

Vergleich zu jenen, die wir beim Oxydieren mit kleineren Luftmengen erhielten, zu gering. Wir wollen aber davon absehen und beschränken uns auf die Wiedergabe einer Versuchsreihe, bei der wir mit größeren Luftmengen arbeiten.

Die höchst einfache Apparatur: Luftbombe, Rotamesser, Spiralschwächer, Reaktionsrohr mit Zu- und Ableitungsrohren, Scherbenvorlage oder Sandfilter, wurde bereits a. a. O. beschrieben, in einer späteren Mitteilung⁴⁾ auch skizziert. Durch je 100 g Paraffin vom Schmelzpunkt 52° wurden bei 160° 12 Stunden lang stündlich 150 oder 300, 600, 800, 1000 und 1200 l feuchte Luft geleitet. Wir kommen unten noch auf den Einfluß des Wassergehaltes der Luft auf den Reaktionsverlauf zurück und bemerken bloß vorweg, daß durch das Anfeuchten der Luft die Oxydation nicht beschleunigt, sondern verzögert wird, daß wir also beim Vergleichen unserer Resultate mit denen anderer Beobachter diesen einen Vorsprung geben. Ferner ist besonders zu bemerken, daß wir die zwecks Trennung der Reaktionsprodukte in Fettsäuren und unverseifbare Bestandteile nötige Verseifung durch mehrstündigtes Kochen mit alkoholisch-benzolischer Lauge vornahmen. Die Hauptprodukte der Paraffinoxidation, Wachsester und innere Ester (Lactide, Estolide) der Oxyfettsäuren, sind nämlich ziemlich schwer verseifbar. Wir halten es für leicht möglich, daß die von Schneider angegebenen Fettsäureausbeuten deshalb nicht nur absolut, sondern auch im Verhältnis zur angewendeten Luftmenge zu gering sind, weil er bloß kurze Zeit mit wässriger (wenn auch hochkonzentrierter) Lauge verseifte; dabei konnte unseres Erachtens ein beträchtlicher Teil der Ester ungespalten bleiben und weiterhin als „Unverseifbares“ bestimmt werden. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Luftmenge in Litern	Rückstand							Destillat g	
	Analyse		Zusammensetzung			Unverseifbares	Wasserunlösliche Fettsäuren		
	Säurezahl	Verseif.Zahl	Menge	Hydroxylzahl	Menge				
150	28,8	109,1	57,8%	58,7	36,5%	143,0	7,3		
300	44,9	151,4	50,3%	73,1	42,4%	178,5	8,7		
600	54,8	186,5	41,6%	123,8	47,0%	170,2	18,5		
800	57,2	209,1	39,5%	86,5	49,2%	182,8	16,0		
1000	62,6	212,8	37,8%	95,8	48,1%	180,8	19,2		
1200	67,5	214,0	28,8%	125,7	61,7%	184,6	19,4		

Die Verseifungszahlen der Fettsäuren sind höher als die oben angegebenen Säurezahlen, ein beträchtlicher Teil der Säuren besteht nämlich aus Oxyfettsäuren, von denen wiederum erhebliche Mengen zu inneren Estern (Estoliden) anhydriert sind.

Wie die Tabelle zeigt, verläuft die Oxydation um so schneller, je größer die Luftgeschwindigkeit ist. Daß die Zahlenreihen keine besonderen Regelmäßigkeiten erkennen lassen, ist bei einer so komplizierten Reaktion nicht verwunderlich. Die Abnahme des Gehaltes an unverseifbaren Bestandteilen, also die Zunahme an Gesamt-fettsäuren ist regelmäßiger, als die Zunahme an wasserunlöslichen Säuren; man darf daraus schließen, daß nicht nur primär eine Cracking der gesättigten Kohlenwasserstoffe erfolgt, deren olefinische Spaltungsprodukte dann durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, sondern daß auch die so gebildeten hochmolekularen (wasserunlöslichen) Säuren zum Teil gecrackt und weiter oxydiert werden, wobei niedrigere, wasserlösliche Säuren und andere flüchtige, neutrale Produkte entstehen. Auffällig ist der geringe Unterschied in der Wirkung von 800 und 1000 l — sowie der große Unterschied von 1000 und von 1200 l Luft. Beim letzten Versuch ist nicht nur die Ausbeute an Fettsäuren unverhältnismäßig höher, sondern auch die Hydroxylzahl der unverseifbaren Bestandteile, also der Gehalt an Wachsaldehyden. Entweder sind die bei den Versuchen mit 800 und 1000 l Luft ge-

¹⁾ Berichte 53, 987 [1920].
²⁾ Herausgegeben von Prof. Dr. Franz Fischer, Berlin 1922, S. 129.
³⁾ Z. B. nach Schweiz. Pat. E. Zollinger-Jenny, Nr. 94 444.
⁴⁾ Grün u. Wirth: „Über die Oxydation von Paraffin zu Wachs“, Ztschr. f. angew. Chem. 33, I, 291 [1920]. Herr Schneider, dessen Abhandlung zwar vom 1. Juli 1920 datiert ist, aber erst im Vorjahr erschien, hat diese Arbeit offenbar übersehen. Er hätte in derselben gefunden, daß, obwohl „auf das erreichbare Maximum der Fettsäureausbeute zugunsten einer größeren Ausbeute an Estern verzichtet wurde“ doch — bei einer Reaktions-temperatur von 160° und einer Luftgeschwindigkeit von 600 l-Stunde — in 5½ Stunden bereits eine Ausbeute von 62,5% Fettsäuren, davon fast 53% wasserunlösliche Säuren, erzielt wurde.

fundenen Analysenwerte zu niedrig, oder die des letzten Versuches zu hoch. Wir wiederholten den letzten Versuch und erhielten dabei einen noch weit höher oxydierten Rückstand. Die Analyse desselben ergab nämlich

Säurezahl	Verseifungs- zahl	Unverseifbares		Wasserunlös. Fettsäuren	
		Menge %	Hydroxyl- zahl	Menge %	Säurezahl
116,0	262,9	13,6	124,9	67,4	188,3

Der Unterschied im Verlauf der beiden Parallelversuche wurde nicht aufgeklärt. Möglicherweise hängt er auch damit zusammen, daß die Luft in beiden Fällen nicht den gleichen Wassergehalt hatte. Wir haben uns zwar bemüht, die Luft immer auf denselben Wassergehalt einzustellen, es ist uns aber nicht immer gelungen.

Wir können begreiflicherweise nicht unser ganzes, Hunderte von Versuchen umfassendes Zahlenmaterial vorlegen, namentlich nicht, soweit es sich auf die Verarbeitung technischer Rohstoffe wie Paraffin bezieht. Um aber zu zeigen, daß die oben angeführten Versuchsergebnisse nicht vereinzelt und durchaus nicht ausnehmend günstig sind, geben wir noch einige Ausbeuten an, die bei Versuchen mit einem reinen Kohlenwasserstoff erhalten wurden.

Je 100 g Pentatriakontan, $C_{35}H_{72}$, wurden bei 160° mit einem Luftstrom von 1200 l stündlich behandelt. Die Luft wurde nicht angefeuchtet (auch nicht getrocknet), sonst waren die Versuchsbedingungen dieselben wie bei der Oxydation des Paraffins. Wir geben im folgenden nur die Mengen an Rückstand und an Destillat, die Prozentgehalte an unverseifbaren Bestandteilen, an wasserunlöslichen Fettsäuren und an (aus der Differenz berechneten) wasserlöslichen Säuren sowie die Gesamtausbeuten. Die Analysen der Säuren selbst interessieren in diesem Zusammenhange ja weniger.

Versuchs- dauer	Rückstand			Destillat			Gesamtausbeute aus 100 g Ausgangsmaterial			Gewichtsvermehrung g = %
	Gesamt- menge g	Unver- seifbares %	Unlösliche Säuren %	Gesamt- menge g	Unver- seifbares %	Unlösliche Säuren %	Unver- seifbares g	Unlösliche Säuren g	Wasserlös- liche Säuren g	
2 Stunden	100,0	53,6	38,6	10,0	32,6	36,7	56,8	42,3	10,9	10,0
3 Stunden	95,0	47,4	43,0	8,5	35,8	37,2	48,1	44,0	11,4	3,5
4 Stunden	85,5	24,3	62,6	23,0	34,9	40,9	28,8	63,0	16,7	8,5
5 Stunden	83,5	19,0	62,0	20,0	12,4	46,7	18,3	61,1	24,1	8,5

Die Oxydation erfolgte also noch viel schneller als bei den früher beschriebenen Versuchen, schon nach fünf Stunden war, bei einer Materialausbeute von 103,5%, eine Ausbeute von 84,7% Fettsäuren erreicht. Das liegt zum Teil am Ausgangsprodukt; die Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe (ihre Neigung zum Cracken, der Absplitterung von Wasserstoff, Äthylen, Butylen usw., Bildung autoxydabler ungesättigter Reste) wächst mit dem Molekulargewicht, und das des Pentatriakontans ist größer als das durchschnittliche Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe des technischen Paraffins. Zum Teil ist aber das günstigere Ergebnis auf die Verwendung trockener Luft zurückzuführen. Wie schon erwähnt, wirkt das Anfeuchten der Luft — wenigstens unter den übrigen eingehaltenen Bedingungen — hemmend. Bloße Spuren von Wasser, wie sie die nicht besonders vorgetrocknete Luft aus einer Bombe enthält, scheinen allerdings — wie nach der Theorie zu erwarten — günstig zu wirken. Wir haben unter anderen den letzten Versuch in der Weise variiert, daß wir die Luft in dem einen Fall durch ein System von Kalktürmen trockneten, im anderen Falle anfeuchteten, wobei sie rund 0,004 g Wasser pro Liter (berechnet aus der Gewichtsabnahme des vorgelegten Wassers) aufnahm. Von den Resultaten der drei Parallelversuche geben wir nachstehend nur die absoluten Ausbeuten wieder. Nach fünfstündiger Oxydation von je 100 g Pentatriakontan mit 1200 l-Stunden Luft bei 160° wurden erhalten:

Wassergehalt der Luft	Gesamt- ausbeute g	Unverseif- bares g	Ulösliche Säuren g	Wasserlösliche Säuren g
—	106,9	30,9	59,5	16,5
Spuren 0,004 g im Liter	103,5	18,3	61,1	24,1
	110,5	33,0	54,7	22,8

Wir haben noch viel systematische Versuche zur Ermittlung des optimalen Feuchtigkeitsgrades angestellt, aber die Resultate lassen sich nicht einfach interpretieren. Jedenfalls hängt der Einfluß des Wassergehaltes der Luft auf den Verlauf der Kohlenwasserstoffoxydation in hohem Maße von den übrigen Reaktionsbedingungen ab. Wir fanden z. B. bei Versuchen von je sechsstündiger Dauer, daß die Geschwindigkeit der Oxydation oder die Ausbeute an Fettsäuren in einer gegebenen Zeit mit steigendem Wassergehalt der Luft regelmäßig sank; eine zweite Reihe von 12 Stunden lang, aber sonst unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen, ergab wieder ein anderes Resultat: die praktisch trockene Luft wirkte zwar wie bei allen anderen Versuchsreihen am besten, mäßig angefeuchtete Luft (0,006 g H_2O im Liter) schlechter, aber ein noch stärkeres Beladen der Luft mit Wasserdampf (0,04 g im Liter) setzte die Wirkung nicht weiter herab, sondern bewirkte vielmehr eine kleine Erhöhung der Ausbeute. Vielleicht lassen sich die verschiedenen Beobachtungen dahin zusammenfassen: das Wasser wirkt hemmend aber nicht lähmend, es übt — wenn die Oxydation nicht ohnehin unter schonenden Bedingungen vorgenommen wird — eine Schutzwirkung aus, die erst bei längerer Versuchsdauer vorteilhaft zur Geltung kommt.

Die Feststellung, daß die Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe um so schneller verläuft, je größer die geförderte Luftmenge ist, veranlaßte uns natürlich zu prüfen, ob der stärkere Luftstrom rein mechanisch, durch die intensivere Durchmischung wirkt, oder ob die Vermehrung der Sauerstoffzufuhr den Ausschlag gibt. Aus praktischen Gründen müssen wir auch in diesem Falle von der Beschreibung der weitaus meisten Versuche absehen; es genügt aber die nachfolgende Gegenüberstellung einiger weniger Versuche um zu zeigen, daß (mindestens bis zu gewissen Grenzen in der Geschwindigkeit des Gasstromes und seiner Sauerstoffkonzentration, d. h. dem Mischungsverhältnis von Luft und inertem Gas) beide Ursachen zusammenwirken.

Je 100 g Paraffin Schmp. 52° wurden 20 Stunden lang bei 160° mit einem Strom durch Kohlendioxyd verdünnter Luft, 600 l in der Stunde, geblasen. Die Untersuchung der Rückstände ergab:

Gasgemisch	Kennzahlen		Zusammensetzung		
	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Unverseif- bares %	Unlösliche Säuren %	Wasserlös- liche Säuren %
1200 l Luft	53,0	184,4	30,8	56,4	12,8
1400 l CO_2	40,1	145,2	38,6	52,6	8,8
100 l Luft	30,9	116,3	45,7	48,3	6,0
500 l CO_2					
50 l Luft					
550 l CO_2					

Um Mißverständnissen vorzubeugen, bemerken wir ausdrücklich, daß wir das Wirkungsverhältnis, das man aus den Ergebnissen der letzten Versuchsreihe herauslesen könnte, nicht als typisch und allgemein gültig ansehen. Man kann in der Interpretation der Ergebnisse einzelner Versuchsreihen gar nicht vorsichtig genug sein, denn der Einfluß eines jeden Faktors ist je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden groß. Läßt man die Oxydation der Paraffinkohlenwasserstoffe unter mechanischer Rührung vor sich gehen, verwendet man z. B. die zugeteilte Luft zum Antrieb einer Turbine, so ändert sich das Bild vollständig, man erhält ganz andere Zahlen für die optimale Luftgeschwindigkeit, — Sauerstoffkonzentration, — Temperatur usw.

Eine Erwähnung verdient noch, daß der Sauerstoffgehalt des beim letzten Oxydationsversuch verwendeten Gasgemisches nur 1,7 Volumenprozent = 1,3 Gewichtsprozent beträgt; die Feststellung der Verwendbarkeit derartig sauerstoffärmer Gase zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen aller Art schien uns nicht nur vom praktischen Standpunkte geboten (Ausnutzung des Sauerstoffs — auch der Wärme — von Abgasen), sie dürfte unseres Erachtens auch in theoretischer Beziehung nicht uninteressant sein.

Die Untersuchung wurde im Herbst 1917 abgeschlossen.

[A. 25.]