

Die Paraffinoxydation mit Ozon als Initiator

VON GÜNTER WAGNER

Mit 7 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird beschrieben, wie durch Anwendung des Prinzips der Gasinitiierung die Oxydation von technischen Paraffingemischen verbessert und auf den Einsatz von Manganverbindungen als Katalysator dieses Prozesses verzichtet werden kann.

Die Versuche zeigen, daß eine kurze Initiierung der Paraffinoxydation im Laufe von nur 15–60 Minuten mit Luft, die 0,5–2,5 Volumenprozent Ozon enthält, ausreicht, um den Prozeß mit der gleichen Geschwindigkeit und der gleichen Fettsäureausbeute, wie in der Technik üblich, verlaufen zu lassen.

I. Einführung

Eine der bemerkenswertesten Folgerungen aus der Theorie der verzweigten Kettenreaktionen von SEMJONOW¹⁾ besteht darin, daß solche Prozesse die Fähigkeit zur Selbstbeschleunigung haben, unabhängig von der Kettenstartgeschwindigkeit.

Wenn die Verzweigungen durch Radikalreaktionen zustande kommen, in denen die Zahl der freien Wertigkeiten vergrößert wird, so entwickeln sich die Ketten sehr rasch. Dabei führt der Verlauf des Prozesses, unter der Bedingung, daß die Kettenverzweigungsakte vor den Kettenabbruchsakten überwiegen, unweigerlich zur Kettenentflammung, unabhängig von der Größe der Kettenstartgeschwindigkeit. Der Explosionscharakter der Reaktion schließt praktisch die Möglichkeit aus, den Prozeß während seiner Entwicklung zu regulieren.

Ganz anders verhält es sich mit den degenerativen Verzweigungen, die durch die Bildung von freien Radikalen bei Umwandlungen von verhältnismäßig stabilen, molekularen Zwischenprodukten entstehen. Hierbei erfolgt die Selbstbeschleunigung der Reaktion in mehr oder minder

¹⁾ N. N. SEMJONOW, Die Kettenreaktionen, Moskau-Leningrad 1934 [russ.] — Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit, Akademie-Verlag Berlin, 1961.

langen Zeitintervallen. Solche Prozesse können durchaus im Laufe ihrer Entwicklung verschiedenen regulierenden Einwirkungen unterworfen werden.

Für Reaktionen mit degenerativen Kettenverzweigungen ist ebenfalls eine stärkere Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom autokatalytischen Faktor als von der Bildungsgeschwindigkeit der aktiven Anfangszentren typisch. Es ist jedoch in der Anfangsperiode der Entwicklung der Reaktion nicht gleichgültig, ob die Kettenstartgeschwindigkeit groß oder gering ist, da die Periode der Anfangsbeschleunigung von Reaktionen mit degenerativen Verzweigungen sehr lange währen kann.

Die wichtigste Klasse chemischer Reaktionen, die über einen Kettenmechanismus mit degenerativen Verzweigungen verlaufen, sind die Oxydationsprozesse von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase.

Auf der Grundlage dieser Vorstellungen hat eine Arbeitsgruppe um EMANUEL²⁾ in den letzten Jahren das Prinzip der Gasinitiierung von Oxydationsprozessen entwickelt. Dieses Prinzip besteht darin, daß die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase durch kurzzeitigen Zusatz bestimmter gasförmiger Beimengungen (wie z. B. NO₂, HBr, Cl₂, O₃ u. a.) zur Oxydationsluft stimuliert wird. Die Zugabe des initiierenden Gases erfolgt nur in der Anfangsphase der Reaktion, danach wird die Zufuhr der Beimengung unterbrochen, und der Prozeß verläuft nunmehr in Abwesenheit des Initiators wie eine katalysierte Reaktion zu Ende.

Das Wesen der Gasinitiierung kann als künstliche Erzeugung einer hohen Kettenstartgeschwindigkeit in der Anfangsperiode der Entwicklung einer degenerativ verzweigten Kettenreaktion aufgefaßt werden und wurde so von EMANUEL in erster Annäherung auch theoretisch begründet³⁾.

Unter den Oxydationsprozessen von Kohlenwasserstoffen mit praktischem Interesse hat die Oxydation von technischen Paraffingemischen, als ein altbewährtes und relativ billiges Verfahren zur Gewinnung synthetischer Fettsäuren, große Bedeutung. Die bestehende Paraffin-oxydationstechnologie ist jedoch nicht frei von prinzipiellen Mängeln, die vor allem durch den Einsatz von Manganverbindungen als Katalysator bedingt sind (z. B. ist eine kontinuierliche Führung des Prozesses

²⁾ S. K. MAISUS, A. M. MARKEWITSCH u. N. M. EMANUEL, Ber. Akad. d. Wiss. UdSSR **89**, 1049 (1953) [russ.]; N. M. EMANUEL, Ber. Akad. d. Wiss. UdSSR, **102**, 559 (1955); **110**, 245 (1956) [russ.]; E. A. BLUMBERG u. N. M. EMANUEL, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Sektion Chemie Nr. 3, 274 (1957) [russ.]; N. M. EMANUEL, Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase, Akademie-Verlag, Moskau 1959, S. 24 [russ.].

³⁾ N. M. EMANUEL, J. phys. Chem. **30**, 847 (1956) [russ.].

mit einem solchen Katalysator äußerst problematisch). Die Anwendung der Gasinitiiierung bietet hier einen aussichtsreichen Weg zur prinzipiellen Verbesserung des Verfahrens.

Zum Beispiel haben BERESIN, WAGNER und EMANUEL eine Arbeit durchgeführt, in der die initiierende Wirkung von geringen und kurzzeitigen Cl_2 -Zusätzen auf die Paraffinoxydation nachgewiesen wurde⁴⁾.

Die amerikanische Sun Oil Company hat sich inzwischen ein Verfahren patentieren lassen, nach dem KW-stoffe partiell unter O_3 -Zusatz in der Anfangsphase des Prozesses oxydiert werden⁵⁾. Versuche von BLUMBERG, WORONKOW und EMANUEL, die Oxydation von technischen Paraffin durch Ozon zu initiieren, brachten nicht den gewünschten Erfolg⁶⁾.

Ausgehend von der Annahme, daß hierbei mit einem sehr schwer oxydablen Paraffin mit hohem Inhibitoranteil gearbeitet wurde, sind unsere Versuche zur O_3 -Initiiierung an dem in der Paraffinoxydationsanlage des VEB Hydrierwerk Rodleben eingesetzten Paraffin durchgeführt worden. Entsprechend den Rodlebener Vorschriften wurde Frischparaffin eingesetzt, das zu $\frac{2}{3}$ aus TTH-Paraffin und zu $\frac{1}{3}$ aus FISCHER-GATSCH besteht.

Dieses Paraffingemisch wird ohne Katalysator sehr schwer mit einer Induktionsperiode von etwa 30 Stunden oxydiert.

II. Die Paraffinoxydation mit Mangankatalysatoren

In der Technik wird seit langem als Katalysator der Paraffinoxydation KMnO_4 eingesetzt. Rodleben verwendet neuerdings Manganschlamm, der in anderen Betrieben als Nebenprodukt anfällt. Der Einsatz von Manganschlamm ist billiger als die Verwendung von KMnO_4 , führt aber auch zu erheblichen technologischen Schwierigkeiten (der Schlamm ist hochdispers und die Schlammschwebeteilchen sind nur unter großem Aufwand aus dem Oxydat zu entfernen). Darüber hinaus gestattet auch die Anwendung von Mn-Schlamm nicht, die Paraffinoxydation kontinuierlich zu gestalten.

Nach den Angaben des VEB Hydrierwerk Rodleben ist für einen guten Oxydationsverlauf zu fordern, daß bei einer Temperatur von 125 °C innerhalb von 24 Stunden das Oxydat eine SZ von 70 erreicht.

4) I. W. BERESIN, G. WAGNER u. N. M. EMANUEL, J. angew. Chem. **32**, 173 (1959) [russ].

5) A. P. 2808422 (1957).

6) E. A. BLUMBERG, W. G. WORONKOW u. N. M. EMANUEL, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Sektion Chemie, Nr. 1, 25 (1959) [russ.].

Bei Anwendung von Mn-Schlamm als Katalysator wurde von uns im günstigsten Falle der auf Abb. 1 wiedergegebene Verlauf der Paraffinoxydation erzielt.

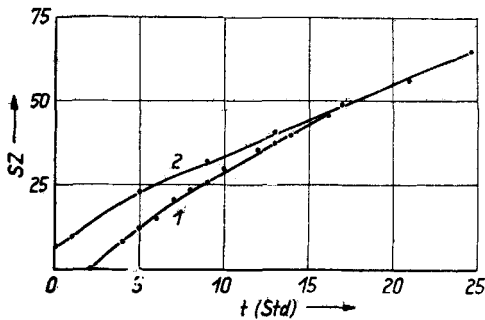


Abb. 1. Paraffinoxydation mit Manganschlamm als Katalysator. 1: 3 g Mn-Schlamm auf 100 g Paraffin; $V_{\text{Luft}} = 60 \text{ l/h}$, $T = 125^\circ \text{C}$; 2: Rodlebener Werkangaben (mit Stearinsäurezusatz), $T = 125^\circ \text{C}$

In Rodleben wird in letzter Zeit dem zu oxydierenden Paraffin von vornherein Säure zugesetzt (Stearinsäureschnitt). Das Resultat einer Oxydation unter solchen Bedingungen ist uns freundlicherweise mitgeteilt worden und auf Abb. 1 dargestellt. Zur Oxydation kam im vorliegenden Falle ein Paraffingemisch mit $\frac{2}{3}$ Rückparaffin. Diese Kurven sind im folgenden der Bewertung des Oxydationsverlaufes bei Initiierung durch Ozon zugrunde gelegt.

III. Versuche zur Ozon-Initiierung der Paraffinoxydation

In unseren Versuchen zur Initiierung der Paraffinoxydation durch Ozon wurden 50 g Frischparaffin im Reaktor bei 125°C und einem Luft-

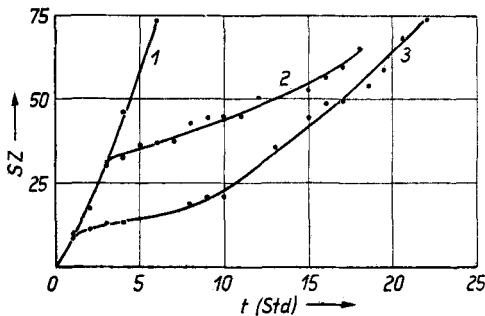


Abb. 2. Initiierung mit 2,5 Vol.-% O_3 . Initiierungsdauer: 1—6 h; 2—3 h; 3—1 h; $V_{\text{Luft}} = 20 \text{ l/h}$; $T = 125^\circ \text{C}$

durchsatz von nur 20 l/h der Oxydation unterworfen. Die Initiierung erfolgte verschieden lange und mit unterschiedlichem O_3 -Gehalt.

1. Versuche mit 2,5 Vol.-% O_3

Zunächst wurde mit 2,5 Vol.-% O_3 in der Oxydationsluft 6, 3 und 1 Stunde lang initiiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Es ist ersichtlich, daß eine Initiierungsdauer von 1 Stunde genügt, um den Prozeß gut in Gang zu bringen. Das Oxydat dieses Versuches sieht fast weiß aus. Bei einer Initiierungsdauer von 3 und 6 Stunden tritt bereits Überoxydation ein, die Oxydate werden dunkler. Im Anschluß daran wurde versucht, mit einer Initiierungsdauer von 30 bzw. 15 Minuten auszukommen. Wie Abb. 3 zeigt gelingt das ohne

weiteres. Bemerkenswert ist hierbei, daß zwischen einer Initiierungszeit von 15 und 30 Minuten hinsichtlich der katalysierenden Wirkung kein wesentlicher Unterschied besteht. Das Oxydat ist von hoher Qualität.

2. Versuche mit geringer O_3 -Konzentration

Unter sonst gleichen Bedingungen ($T = 125^\circ C$, $V_{Luft} = 10\text{ l/h} = 50\text{ g Paraffin}$) wurde nunmehr versucht, die Oxydation mit geringerem O_3 -Gehalt in der Luft zu stimulieren. Initiiert man mit einem 1,5 Vol.-proz. Luft-Ozon-Gemisch im Laufe von 30 Minuten, so ergibt sich der in Abb. 4 gezeigte Oxydationsverlauf.

Mit der gleichen Ozonkonzentration von 1,5 Vol.-% ist der Verlauf der Oxydation auch an einem Rückparaffin-Frischparaffin-Gemisch untersucht worden. Auf Abb. 5 ist die Säurebildung bei einer Initiierungsdauer von 15 Minuten und 60 Minuten wiedergegeben.

Wie vorauszusehen war, verläuft hier bei Einsatz von Mischparaffin (mit Rückparaffinanteil) die Oxydation rascher.

Um die Möglichkeit der Ozoninitiierung bis ins einzelne aufzuklären, wurden Versuche mit extrem niedriger O_3 -Konzentration in der Oxydationsluft angestellt. Es ist Ozon in folgenden Konzentrationen auf initiierende Wirkung geprüft worden: 0,6 Vol.-%, 0,4 Vol.-%, 0,1 Vol.-%.

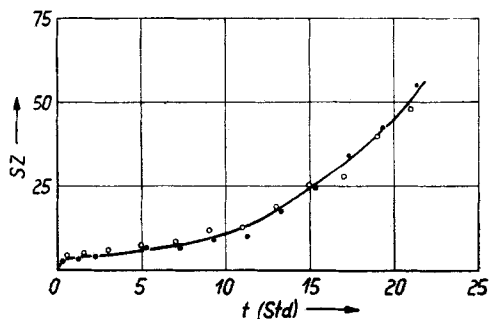


Abb. 3. Initiierung mit 2,5 Vol.-% O_3 . Initiierungsdauer: ● 15 Minuten; ○ 30 Minuten

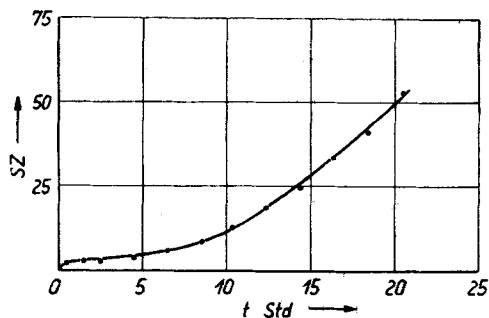


Abb. 4. Initiierung mit 1,5 Vol.-% O_3 . Initiierungsdauer 30 Minuten

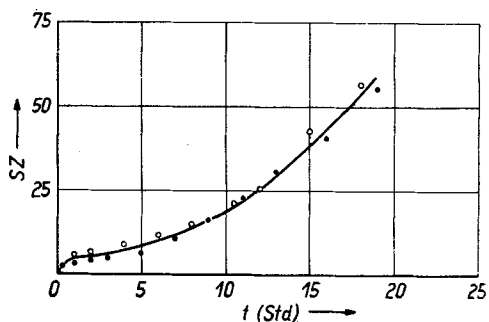


Abb. 5. Initiierung mit 1,5 Vol.-% O_3 (Mischparaffin). Initiierungsdauer: ● 15 Minuten; ○ 60 Minuten

Selbst bei nur 0,1 Vol.-% O_3 im Gas ist eine deutliche Initiierung des Prozesses festzustellen. Die Oxydation geht jedoch unter diesen Bedingungen zu langsam.

Mit 0,4 Vol.-% O_3 ist bereits eine befriedigende Oxydationsgeschwindigkeit zu erreichen. Eine Ozonkonzentration von 0,6 Vol.-% bewirkt bei entsprechender Initiierungsdauer von 4–6 Stunden, daß der Prozeß mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit verläuft.

IV. Versuche mit ununterbrochener Initiierung der Paraffinoxydation (Katalyse durch Ozon)

Es hat sich bei Arbeiten zur Gasinitiierung wiederholt ergeben, daß die ununterbrochene Zufuhr des initiierten Gases während des ganzen Prozesses keine Vorteile bringt, sondern im Gegenteil der Entwicklung der Reaktion schadet.

Oben (Abb. 2) wurde bereits festgestellt, daß eine 3- bzw. 6stündige Initiierung mit 2,5% Ozon zu unerwünschten Nebenreaktionen führt. Bleibt zu klären, ob nicht das ständige Durchleiten von sehr geringen Mengen Ozon (Katalyse durch Ozon) gegenüber der kurzfristigen Initiierung irgendwie günstiger sein könnte; z. B. im Hinblick auf den absoluten Ozonbedarf oder dergleichen.

In einigen Versuchen wurde deshalb ozonisierte Luft mit Ozonanteilen von nur 0,4 Vol.-% und 0,6 Vol.-% im gesamten Verlauf der Oxydation zugeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß der Prozeß rascher

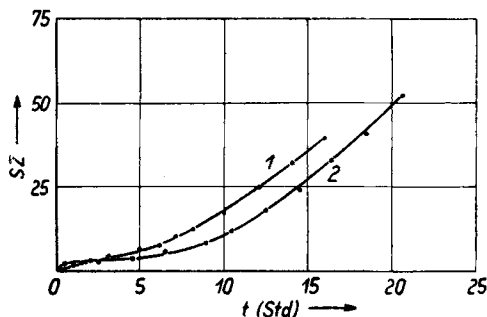


Abb. 6. Vergleich der Initiierung mit der Ozonkatalyse. 1: 0,4 Vol.-% O_3 , ständig; 2: 1,5 Vol.-% O_3 , 30 Minuten

verläuft als bei kurzzeitiger Initiierung mit der entsprechenden O_3 -Konzentration. Diese etwas höhere Bildungsgeschwindigkeit der Fettsäuren steht jedoch in keinem Verhältnis zu dem viel höheren Ozonbedarf.

Während z. B. bei einem Ozonverbrauch von 0,3 g auf 100 g eingesetztes Paraffin bei Initiierung mit 1,5 Vol.-% O_3 im Laufe einer halben Stunde nach 17 Stunden eine Säurezahl von 40 erreicht wird, sind bei ständigem Durchleiten von 0,4 Vol.-% Ozon 2,5 g O_3 aufzuwenden, um die gleiche SZ in 15 Stunden zu erreichen; das ist fast die zehnfache O_3 -Menge.

V. Ergebnisse und Schlußfolgerung

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse der Versuche zur Initiierung der Paraffinoxydation mit Ozon genannt werden:

1. Es ist bewiesen worden, daß bei Initiierung der Paraffinoxydation mit Ozonanteilen von 0,5–2,5 Vol.-% in der Luft bei einer Einwirkungs-dauer von etwa 15–60 Minuten, der Oxydationsprozeß mit gleicher Geschwindigkeit und mit gleicher Ausbeute an Fettsäuren wie in der Technik üblich geführt werden kann.

Das gilt auch für die Verfahrensweise, die im VEB Hydrierwerk Rodleben neuerdings geübt wird, in dem von vornherein dem Paraffin Säure zugesetzt wird.

2. Kaliumpermanganat oder Manganschlamm als Katalysator kann vollwertig durch die Ozoninitiierung ersetzt werden. Die Versuche haben gezeigt, daß voraussichtlich 2–3 kg Ozon pro Tonne eingesetzten Paraffins erforderlich sein werden.

3. Die Paraffinoxydation kann mit Ozon als Initiator bequem kontinuierlich gestaltet werden.

4. Das erhaltene Oxydat ist von höherer Qualität als bei Verwendung von Mangankatalysatoren. Nach Kettenlänge der Säure ist das gleiche Spektrum wie bei der Oxydation in Gegenwart von Mn-Katalysatoren zu beobachten.

5. Aus den bisherigen Versuchen zur Paraffinoxydation mit Ozon als Initiator geht klar hervor, daß unter entsprechenden Bedingungen der Oxydationsprozeß auch in viel kürzerer Zeit als jetzt in der Technik üblich zu Ende geführt werden kann.

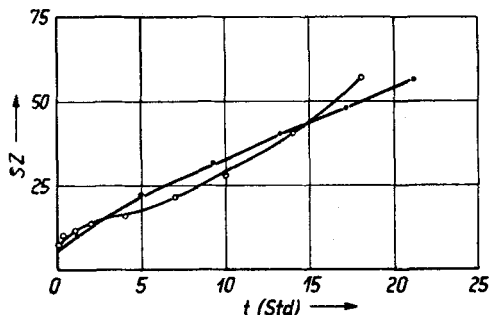


Abb. 7. Paraffinoxydation mit Stearinsäure-zusatz. ●-Mn-Schlamm als Katalysator (Rodlebener Werksangaben); ○ Initiierung mit 1,5 Vol.-% O₃, 15 Minuten lang

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.