

DIPLOM - A R B E I T .

cand.chem. Georg Keicher

ausgeführt am Organisch-
chemischen Institut der
T.H. Stuttgart,

unter der Anleitung von
Prof. Dr. E. Ott.

U e b e r d i e O x y d a t i o n v o n f l ü s s i g e n
 =====
 u n d w e i c h e n B r a u n k o h l e n p a r a f f i n e n .
 =====

A) Theoretischer Teil:

Die Diplom-Arbeit von Manfred Albrecht zeigte, dass synthetische Hartparaffine (bei der Benzin-Herstellung nach Fischer-Tropsch anfallend), die auf verhältnismässig einfache Weise mit konzentrierter Schwefelsäure und Tierkohle gereinigt wurden und dann absolut rein waren, ohne Zusatz von den bis dahin als unentbehrlich angesehenen Katalysatoren der Luftoxydation zugänglich sind, wobei sich wachsähnliche Produkte bildeten, die ein Verhältnis der freien Säuren zu den Estern von 1:2 zeigten und schwach gelblich gefärbt waren.

Es soll nun geprüft werden, ob Braunkohlenparaffine sich ähnlich verhalten.

I. Versuche mit "Braunöl":

Bei dem zu untersuchenden Paraffinöl handelt es sich um ein technisches, ausserordentlich verunreinigtes, aus Braunkohlen gewonnenes Paraffin. Es siedet im Vakuum (ca. bei 12 mm Hg) von 75°C ab. Etwa 70% gehen zwischen 180-245°C über.

Auf verschiedenste Art und Weise wurde nun versucht, das Paraffinöl rein zu bekommen, was aber in allen Fällen nicht in der Weise gelang, dass eine daran angeschlossene Luftoxydation nicht, durch die als negative Katalysatoren wirkenden Verunreinigungen zur Verharzung bzw. Verkohlung führte. Es resultierte jedesmal ein stark verkohltes Produkt von sehr geringer Säurezahl.

II. Versuche mit reinem Paraffinöl:

Da das Ergebnis der Luftoxydation mit aus Braunöl auf einfache Weise gewonnenem unreinem Paraffinöl negativ war, wurden Versuche mit reinem Paraffinöl, wie es von der Industrie als "Paraffinum Liquidum" im Grossen hergestellt wird, angestellt.

Das angewandte Paraffinöl destilliert im Vakuum zwischen 185-245°C. Es ist wasserklar - in dicker Schicht zeigt es jedoch einen ganz schwachen gelblichen Stich.

Bei der Oxydation mit Luft, meist bei 150-165°C, zeigt es sich, dass diese mit Tridodecylblei als Katalysator am besten verläuft:

| | | | |
|----------------------------|------------------|------------------|---------------|
| Paraffin + 1% Tridod.Pb: | Luftmenge: 857 l | Vers: Zahl: 35,0 | Säure-Z.: 7,8 |
| Paraffin ohne Katalysator: | 805 l | 31,8 ; | 6,3 |
| Paraffin + 1% Mn-Stearat: | 850 l | 17,6 ; | 6,48 |

Alle Produkte waren tief rotbraun. Verharzung trat bei der Oxydation mit Manganstearat ein. Bei diesem Produkt war ausserdem schon kurz nach Beginn der Oxydation eine Farbänderung nach Rotbraun (kolloidaler Braunstein) zu beobachten. Die Säurezahl ist wohl in Wirklichkeit etwas niedriger als angegeben, da die dabei freigewordene Stearinsäure mit titriert wurde. Das mit Tridodecylblei als Katalysator oxydierte Paraffin verharzte nicht, zeigte jedoch schon kurz nach Beginn der Oxydation eine Abscheidung von in Paraffinöl unlöslichen Bleisalzen der gebildeten Fettsäuren, weshalb hier eine Erniedrigung der Säurezahl anzunehmen ist. Das ohne Katalysator oxydierte Paraffinöl war tief rotbraun, undurchsichtig und ohne Abscheidung von festen (verharzten Produkten) Stoffen.

Bei allen Oxydationsversuchen wurde 240 Stunden lang gewöhnliche Luft mit der Strömungsgeschwindigkeit von 3,0-5,1 l/Std. durchgeleitet. Die Temperatur wurde stets in den Grenzen von

150-165⁰⁰ gehalten, da sich zeigte, dass bei Temperaturen über 190⁰⁰ übermässig schnell eine Schwarzfärbung, verbunden mit Verharzung, eintrat. Die Sauerstoffaufnahme wurde laufend gemessen, indem der prozentuale Sauerstoffgehalt des Abgases mit alkalischer Pyrogallol-lösung ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass diese direkt abhängig ist von der Temperatur einerseits und der Strömungsgeschwindigkeit andererseits. Eine 10mal grössere Strömungsgeschwindigkeit, wie sie in der Arbeit von M. Albrecht angewandt wurde, hätte eine genaue Sauerstoffmessung ausgeschlossen. Das gebildete Wasser wurde in einem Kühler kondensiert und nach Schluss der Oxydation gemessen. Es gingen stets auch einige cm gelbliche, flüssige Oxydationsprodukte über, die einen scharfen, nicht unangenehmen Geruch hatten (Oxysäuren und Ketone).

Bei den Oxydationsversuchen begann stets nach etwa 60 Std. die Dunkelfärbung (gelb, rot, rotbraun, undurchsichtig), die nach 120 Std. zur Undurchsichtigkeit führte. Um einen richtigen Vergleich mit der Albrecht'schen Diplom-Arbeit zu haben, wurden an die - zunächst infolge der Dunkelfärbung der flüssigen Paraffine bei der Oxydation als negativ verlaufend betrachteten Versuche - 2 Versuche mit bei Zimmertemperatur festen Paraffinen angeschlossen:

III. Versuche mit Braunkohlenweichparaffin:

Das rein weisse Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 50-52⁰⁰.

Bei der Oxydation, die ebenfalls unter den selben Bedingungen wie die vorherigen durchgeführt wurde, zeigte sich ebenfalls wieder im gleichen Zeitraume die Dunkelfärbung. Das Endprodukt war in flüssigem Zustande auch undurchsichtig. Die Oxydation (ohne Katalysator) führte zu einem an Estern, im Verhältnis zu den Paraffinölen (oxyd.), ausserordentlich reichen Produkt(s. I. am Schlusse!).

IV. Versuche mit synthetischem Hartparaffin:
-.-.-.-.-

Das Hartparaffin (nach Fischer -Tropsch) wurde nach demselben Verfahren, wie es M. Albrecht anwandte, mit konzentrierter Schwefelsäure und Tierkohle gereinigt, wobei ein schneeweisses, schwefel-, säure- und katalysatorenfreies Paraffin resultierte. Auch dieses wurde genau unter denselben Bedingungen wie die vorigen Versuche oxydiert. Auch hier im gleichen Zeitraume Rot-bis Dunkelfärbung. Das Endprodukt war ebenfalls in flüssigem Zustande undurchsichtig und zeigte keine Verharzung. Die Säure- und Verseifungszahl war zwischen dem mit Tridodecylblei oxydierten flüssigem Paraffinöl und dem ohne Katalysator oxydierten Weichparaffin, was nicht zu erwarten war.

Zusammenfassung: Es darf nun angenommen werden, dass die Dunkelfärbung ihren Grund darin hat, dass die durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit des Luftstromes nicht abgetriebenen Oxysäuren und Ketone einer weiteren Oxydation unterliegen und diese die Schwarzbraunfärbung verursachen. (Die Strömungsgeschw. bei Albrecht war etwa 10 mal grösser als in der vorliegenden Arbeit). Abschliessend darf wohl gesagt werden, dass, wenn die vorliegenden Versuche unter den Bedingungen der Albrechtschen Diplom-Arbeit durchgeführt worden wären, die Luftoxydation des Braunkohlenweichparaffins und -öles zu ähnlichem Ergebnis, wie dies bei der Oxydation der synthetischen Hartparaffine der Fall war, geführt hätte.

B) Praktischer Teil:

I. Versuche mit Braunöl:

1) Reinigung:

Das technische Braunöl ist von tief-braunschwarzer Farbe und hat alle unangenehmen Eigenschaften eines noch nicht gereinigten Produktes: Schlechter Geruch - etwa 10-15% Verunreinigungen. Da vorausgesehen war, dass ein solches Produkt bei der Oxydation mit Luft sofort verharzt, bzw. verkohlt, wurde zunächst versucht, die Paraffine daraus in reiner Form zu gewinnen.

a) Destillation: Diese führte zu einem tiefgelben Paraffinöl (Fraktion II: ab 180°C) mit grünem Stich.

b) Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure: Durch Zusatz von 10 Gew. Prozenten konzentrierter Schwefelsäure erwärmte sich das Öl. Bei längerem Rühren trat Schwefeldioxydentwicklung ein. Durch Filtrieren in einem Asbestfilter und anschliessender Vakuumdestillation wurde ein in der Farbe nicht wesentlich helleres Paraffinöl als bei (a) gewonnen.

c) Mit Schwefelsäure und Tierkohle: wurde wie bei (b) verfahren und anschliessend mit 15% Tierkohle versetzt und filtriert, so lief das Öl mit tiefschwarzer Farbe ab. Die Verluste durch Verkohlungen waren beträchtlich, etwa 30%.

d) Mit Schwefelsäure und anderen Adsorbentien: Auch Florida-Erde erfüllte nicht den Zweck. Aluminiumoxyd erwies sich, auch in grossem Ueberschusse, als ungeeignet.

e) Adsorbentien allein: Florida-Erde, Aluminiumoxyd oder Tierkohle in grossem Ueberschusse mit dem Öl verrührt, führte nach der Filtration nicht zu der erwarteten Aufhellung der Farbe.

3059

- f) Mit verdünnter Natronlauge: Die sauren Bestandteile (Kresole usw.) durch längeres Rühren oder Schütteln mit verdünnter Natronlauge herauszulösen, gelang nicht, da sich dabei sehr beständige Emulsionen von braunschwarzer Farbe bildeten.
- g) Mit 50-55%iger Natronlauge: Durch Verrühren mit hochkonzentrierter Natronlauge in der Hitze trat unter Wärmetönung bei der Abkühlung Abscheidung von einem dicken Kristallbrei auf. Das abgesaugte tiefbraune Produkt war klar und von sauren Bestandteilen frei. Da sich aber zeigte, dass die Ausbeute weit schlechter war, als nach der Zahl der sauren Verunreinigungen zu erwarten gewesen wäre, wurde nun nach der Behandlung mit konzentrierter Natronlauge eines der folgenden Verfahren angeschlossen.
- h) Herauslösen des Paraffins mit Lösungsmitteln: Das mit Natriumsalzen durchmischte Oel wurde mit Tetrachlorkohlenstoff und ebensoviel Wasser (je 50% des Gewichtes an Paraffin) längere Zeit kräftig gerührt, bis alles flüssig war. Es schied sich eine schwere Schicht (CCl_4 + Paraffin) und eine leichte Schicht (Natriumsalze in Wasser) ab. Die so erhaltene konzentrierte Lösung des Paraffins wurde nun mit der gleichen Menge ^{Wasser} / 2mal gewaschen. Anschliessend wurde mit Kalziumchlorid getrocknet und abgesaugt. Da die Farbe aber immer noch tiefbraun war, wurde mit einem grossen Ueberschuss von Tierkohle versetzt und abgesaugt. Die Farbe war nun heller. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des Paraffins wurden 2 Fraktionen erhalten: Frakt. I: bis 185°C : Grüne Farbe, bei minus 17° fest.
Frakt. II: $185-245^\circ$: Rotbraun.
- An Luft wurden beide rasch dunkler, sogar tiefbraun und nach einigen Wochen undurchsichtig. Die Ausbeute war etwa 50%. Fraktion II davon etwa 80%.

i) And. Lsgm.: Benzol als Lösungsmittel erwies sich als ungeeignet, da dieses zu leicht war und deshalb die Lösung noch mehr zur Emulsion neigte.

k) Behandeln der Paraffinlösung mit Schwefelsäure: Die nach (h) gewonnene Lösung des Paraffins in Tetrachlorkohlenstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure verrührt (HCl-Abspaltung!) und in Eiswasser eingegossen. Dabei entstand eine zähflüssige Suspension von rein weissen Paraffinen, Schwefelsäure und Tetra, die mit festen schwarzen Verharzungen gemischt war, so dass selbst eine Abtrennung der Paraffine unter Anwendung von viel Tetra unmöglich war. Um dies zu umgehen, wurde versucht, das alkalisch gereinigte und im Vakuum destillierte Produkt direkt mit Schwefelsäure zu verrühren und die Schwefelsäure im Scheidetrichter abzutrennen. Dabei wurden beide Flüssigkeiten gleich schwarz und emulgierten vollständig. Auch ein Versetzen der Mischung mit Tierkohle führte nicht zur Aufhellung des Paraffinöls.

l) Abänderung der Methode k): Das nach h) gewonnene im Vakuum destillierte Endprodukt wurde bei 80°C verrührt und nach dem Erkalten in eine verdünnte Sulfatlösung eingerührt (nicht umgekehrt!), wobei sich die Schichten trennten. Die daran angeschlossene Vakuumdestillation brachte ein helles Produkt hervor. Die Ausbeute war etwa 20%. - Im Verhältnis zur aufgebrauchten Zeit und dem Verbrauch an Chemikalien ein ausserordentlich unwirtschaftliches Verfahren.

m) Extraktion: Das nach h) gewonnene Produkt wurde wie bei l) mit Schwefelsäure verrührt, mit Eiswasser versetzt und im Soxhlet für Flüssigkeiten mit Benzol ausgezogen. Die Benzollösung war aber bereits tief braunschwarz. Die im Vakuum destillierten Fraktionen ebenfalls stark gefärbt: Gelbgrün mit blauem Stich - in der Durchsicht rotbraun.

3061

Abschliessend kann gesagt werden, dass die Reinigung mit den üblichen Methoden der präparativen Chemie erfolglos blieb. Durch zahlreiche, kleine Versuche wurde eine Methode ausgearbeitet, die in ganz geringer Ausbeute ein wasserklares Paraffinöl erzeugte. Jedoch war auch dieses, selbst unter Einschluss, bereits nach 10 Wochen gelblich.

n) Erfolgreichste Reinigung: 1000g Braunöl wurden mit 200 ccm 50%iger Natronlauge 5 Stunden verrührt. Die dabei gebildete hochkonzentrierte Lösung der Natriumsalze wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Das Öl in einen Liter kochende, halbkonzentrierte Kochsalzlösung eingerührt (nicht umgekehrt, sonst Emulsion!) und eine Stunde gerührt. Die erkaltete Lösung wurde im Scheidetrichter getrennt und das Öl erneut mit sehr verdünnter Kochsalzlösung gewaschen. Dann wurde mit festem Aetzkali getrocknet. Ausbeute etwa 85%.

Zu diesem so vorbehandelten säurefreien Öl wurden 10% des Gewichtes konzentrierter Schwefelsäure zugegeben und 2 Stunden bei 60-80° gerührt. Nach dem Erkalten wurde gewichtsmässig ebensoviel Tierkohle wie Schwefelsäure eingerührt und durch ein Asbestfilter feiltriert. Hierauf wurde mit verdünnter Glaubersalzlösung 2mal in der Hitze gewaschen. Durch die daran angeschlossene Vakuumdestillation wurden insgesamt 40-45% des Öles wieder erhalten. Fraktion I (bis 185°) war hellgelb, Fraktion II (185 - 245°) etwas dunkler. Fraktion II wurde nun einer Wasserdampfdestillation bei 140-155° unterworfen, wobei in 3 Stunden mit 2 Liter Wasser etwa 8 g Paraffinöl übergangen, die nach der Vakuumdestillation farblos waren.

3062

2) Versuchsordnung:

Die Versuchsordnung ist ohne weiteres aus der Figur auf Seite 10 ersichtlich.

Bei der Entnahme der Gasprobe (Rohr 11) wurde durch entsprechende Drehung der 2 Dreiweghahnen (10) bewirkt, dass der Luftstrom keine Unterbrechung erlitt. Die Sauerstoffbestimmung wurde mit alkalischer Pyrogalllösung (Schütteldauer: 15 Min.) vorgenommen. Um die starke Streuung der Kurvenpunkte zu vermeiden, ist es wichtig, die Temperatur und Luftströmungsgeschwindigkeit möglichst konstant zu halten. (Vgl. 1. und letzte Messreihe!) Eine Fehlerquelle war auch eine zu häufige Probenahme, da die Zusammensetzung des Gasgemisches im Entnahmerohr (11) nicht diese direkt über dem Paraffinöl war.

3) Oxydation:

a) 700 g Braunöl (Fraktion II), Reinigungsverfahren a), Seite 5.

| Nach der Zeit | Strömungsgeschwindigkeit | Temperatur | % Sauerstoff im Abgas |
|---------------|--------------------------|------------|-----------------------|
| 0,00 Std. | 0,0 l/h | 175 °C | - |
| 1,50 | 51,8 | 177 | 18,6 |
| 5,00 | 51,8 | 183 | 17,7 |
| 20,75 | 26,6 | 138 | 19,3 |
| 25,50 | 30,9 | 192 | 18,3 |
| 28,50 | 30,0 | 220 | 16,4 |
| 45,50 | 31,3 | 166 | 19,5 |
| 49,75 | 30,8 | 186 | 19,4 |
| 51,25 | 29,6 | 122 | 19,8 |
| 116,00 | 30,4 | 169,5 | 20,5 |
| 120,00 | 30,0 | 110 | - |

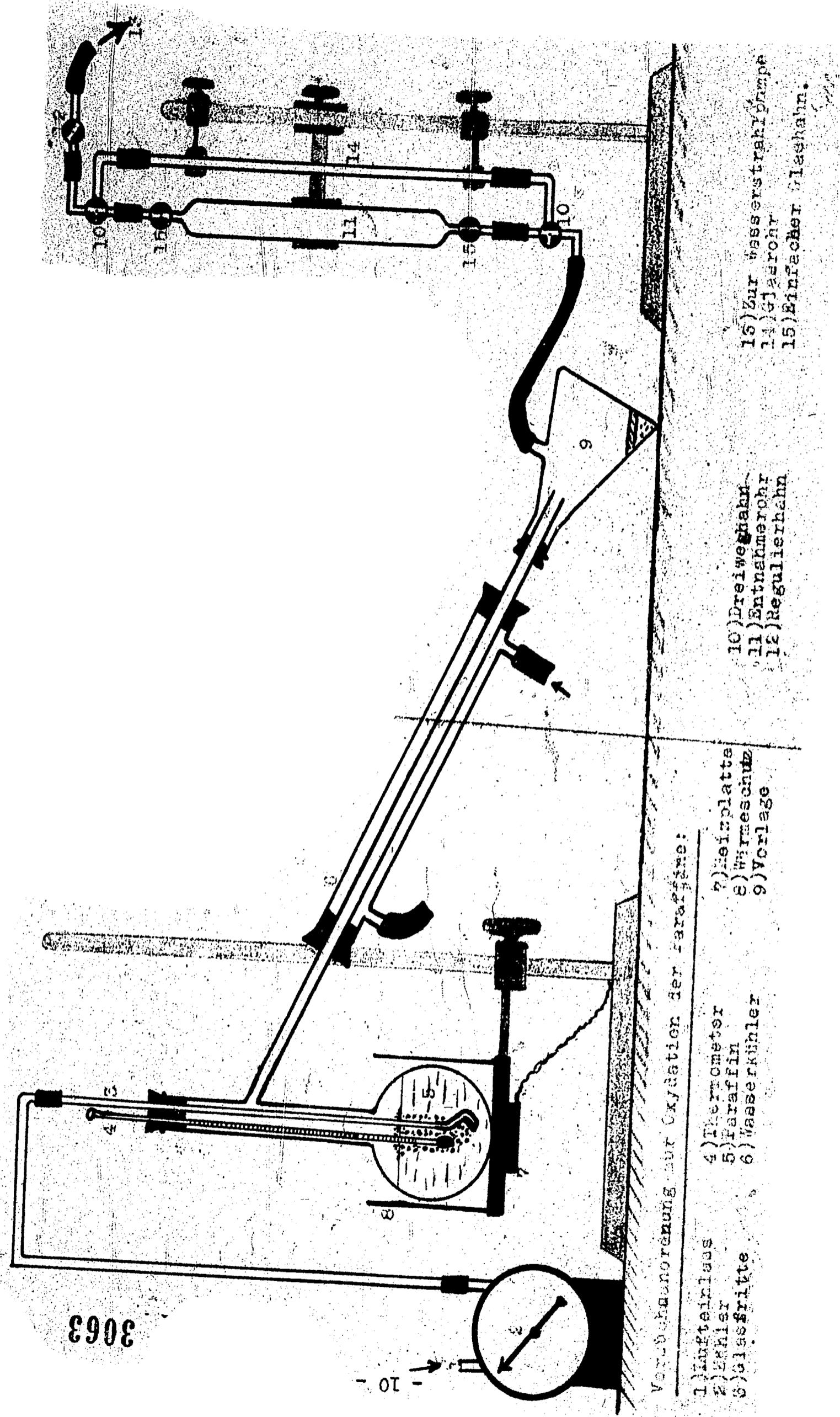
Gesamtluftmenge: 3 693 Liter

Endprodukt: Teerartiges Harz ohne nennenswerte Mengen Flüssigkeit.

b) 347 g Braunöl (Fraktion II), Reinigungsverfahren h), Seite 6.

| | | | |
|-------|-------|-----|------|
| 2,00 | 2,8 | 169 | 8,35 |
| 5,00 | 4,0 | 176 | 8,10 |
| 20,25 | 12,8 | 118 | 19,6 |
| 24,50 | 11,5 | 206 | 12,6 |
| 28,00 | 10,75 | 206 | 10,9 |
| 45,25 | 11,2 | 156 | 18,0 |
| 48,00 | 10,6 | 153 | 19,2 |

3063



Vorrichtung zur Oxydation der Paraffine:

- 1) Lufteinlass
- 2) Kähler
- 3) Glasplatte
- 4) Thermometer
- 5) Paraffin
- 6) Wasserkühler

- 7) Heizplatte
- 8) Wärmeschutz
- 9) Vorlage

- 10) Dreiweghahn
- 11) Entnahmerohr
- 12) Regulierhahn

- 13) Zur Wasserstrahlpumpe
- 14) Glasrohr
- 15) Einfacher Glaashahn.

3064

| Nach der Zeit | Strömungsgeschwindigkeit | Temperatur | % Sauerstoff im Abgas |
|---------------|--------------------------|------------|-----------------------|
| 53 Std. | 10,6 l/h | 153°C | |
| 117 | 10,81 | 155 | 19,28 |
| 120 | 3,40 | 156 | 19,17 |
| 140,75 | 1,25 | 150 | 16,60 |
| 146 | 4,95 | 151 | 17,80 |
| 188,5 | 1,4 | 156 | 18,90 |
| | | | 15,10 |

Gesamtluftmenge: 1 285 Liter. Oxydationszeit: 190 Std.

Endprodukt: Etwa 1/3 Flüssigkeit und etwa 2/3 verharzte teerartige Masse.

c) 233 g Braunöl (Fraktion II), Reinigungsverfahren 1), Seite 7.

| Nach der Zeit | Strömungsgeschwindigkeit | Temperatur | % Sauerstoff im Abgas |
|---------------|--------------------------|------------|-----------------------|
| 0,00 | 0,0 | 128 | |
| 1,00 | 3,6 | 198 | |
| 18,25 | 3,4 | 156 | ±10,41 |
| 23,25 | 3,5 | 157 | 17,52 |
| 42,75 | 3,25 | 156 | 16,74 |
| 48,00 | 3,3 | 158 | 18,42 |
| 65,00 | 3,5 | 158 | 17,46 |
| | | | 17,66 |

Gesamtluftmenge: 221 Liter. Oxydationszeit: 65 Std.

Endprodukt: Zum grössten Teil wieder verharzt.

Wassermenge in der Vorlage: 6 ccm.

Säurezahl: 1,08 Einwaage: 10,372 g; Verbrauch an n/10 KOH (Methylalkohol.) 2,00 ccm.

Esterzahl: 3,22; das von der Säurezahlbestimmung herrührende neutralisierte Gemisch wurde mit 25 ccm nKOH (methyl.) unter Rückfluss einige Stunden gekocht und mit Normalsalzsäure zurück titriert.

Verbrauch an nKOH: 0,81 ccm

Verseifungszahl: =EZ+SZ = 4,3

Die angewandte methylalkoholische Lösung hatten einen Faktor, der in den obigen Zahlen für den Verbrauch nicht enthalten sind.

3065

II. Versuche mit reinem Paraffinöl:

Das angewandte Paraffinöl war wasserklar mit ganz schwach gelblichem Stich. Sein Siedepunkt entsprach der in den vorigen Versuchen angewandten Fraktion (185-245°C im Vakuum). Das Paraffinöl wurde nicht weiter gereinigt oder destilliert.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in den vorigen Versuchen.

1) 700 g Paraffinöl ohne Katalysator.

| Nach der Oxydationsdauer | Strömungsg. | Temperatur | % Sauerstoff im Abgas |
|--------------------------|-------------|------------|-----------------------|
| 0,0 Stdn. | - | 132 | - |
| 4,0 | 1/h | 195 | - |
| 6,0 | 4,68 | 190 | 7,91 |
| 23,0 | - | 138 | 7,77 |
| 30,0 | 3,6 | 129 | 12,08 |
| 46,5 | 4,0 | 136 | 12,31 |
| 54,0 | 2,04 | 181 | 13,12 |
| 70,25 | 3,3 | 136 | 9,2 |
| 95,0 | 3,0 | 131 | 14,0 |
| 97,5 | 3,5 | 136 | 15,8 |
| 102,0 | 3,5 | 138 | 16,1 |
| 120,3 | 3,7 | 138 | 14,8 |
| 166,0 | 3,57 | 134 | 15,81 |
| | 3,44 | | 18,0 |

Gesamtluftmenge: 556 Liter Luft. Oxydationszeit: 166 Stn.

Endprodukt: Rotbraun ohne Trübung. Wassermenge: In d. Vorlage: 26 ccm.

Verseifungszahl: Einwaage 9,454 g, gelöst in 50 ccm Benzolalkohol(1:2).

Kochdauer: 8 Stunden, bei einer Vorlage von 25 ccm

nKOH (F) (methyl.). Verbrauch an nHCl: 20,5 ccm.

VZ: 26,71.

Säurezahl: Die Säurezahl wurde in der Wärme mit n/10 KOH bestimmt.

Indikator war in allen Fällen: Alkaliblau 6 B.

Lösungsmittel: Benzol-Methylalkohol(1:2).

Verbrauch an n/10 KOH (F): 12,0 ccm, Einw.: 6,341 g

SZ: 9,68 8,86 12,3 7,318

Im Mittel: 9,72.

2) 700 g Paraffinöl ohne Katalysator.

| Nach der Zeit in Stdn. | Ström. geschw. l/h | Temp. °C. | Entn. Gasmenge davon O ₂ cm/cm | % Sauerst. i. Abgas | aufgen. Sauerstoffmenge in % (bez. auf Luft) |
|------------------------|--------------------|-----------|---|---------------------|--|
| 0,5 | - | 155 | - | - | - |
| 18,0 | 3,56 | 158 | - | - | - |
| 44,0 | 3,51 | 158,5 | 47,8/5,8 | 12,13 | 8,78 |
| 66,0 | 3,43 | 158 | 46,4/5,9 | 12,72 | 8,18 |
| 72,5 | 3,31 | 161,5 | 46,7/6,3 | 13,49 | 7,41 |
| 95,5 | 3,86 | 159 | 46,3/6,2 | 13,41 | 7,49 |
| 115,5 | 3,40 | 160 | 46,9/7,0 | 14,92 | 5,98 |
| 139,5 | 3,43 | 162 | 47,0/7,7 | 16,38 | 4,52 |
| 161,5 | 3,44 | 162,5 | 47,0/7,8 | 16,59 | 4,31 |
| 168,0 | 3,40 | 163 | 47,8/8,2 | 17,15 | 3,75 |
| 187,0 | 3,47 | 164 | 47,2/8,2 | 17,48 | 3,42 |
| 233,5 | 3,62 | 155 | 47,3/8,2 | 17,34 | 3,56 |
| 240,0 | 3,02 | 153 | 47,0/8,7 | 18,50 | 2,40 |
| | | | 47,0/9,0 | 18,92 | 1,98 |

Gesamtluftmenge: 803 Liter Luft. Oxydationsdauer: 240 Stunden.

Gewichtsabnahme: 13,5g

Oxyd. Prod. i. d. Vorl.: 15 cm.

Wasser in d. Vorlage: 38 cm.

Endprodukt: Dunkel-rotbraun, undurchsichtig, ohne Abscheidung von festen Produkten.

Verseifungszahl: Einwaage: 1,7485 g, Verbrauch an nKOH: 1,01 cm

VZ: 32,4

Einwaage: 2,316

1,28 cm

VZ: 31,02

im Mittel: 31,76

Säurezahl:

Einwaage: 2,0982 g, Verbr. a. n/10KOH: 2,76 cm, SZ: 6,31

3,509 g

4,6

6,29

im Mittel: 6,3

Esterzahl:

Einwaage: 3,509 g, Verbr. a. n/1KOH: 1,6 cm, EZ: 25,57
 Es wurde das von der zweiten SZ-Bestimmung her-rührende mit 25 cm n(F)KOH mehrere Stunden unter Rückfluss verseift.

$EZ + SZ = VZ = 25,57 + 6,29 = 31,86.$

3067

3) 700 g Paraffinöl + 7 g Manganstearat

| Nach der Zeit in Stdn. | Ström. geschw. l/h | Temp. °C. | % Sauerstoff im Abgas | aufgen. Sauerstoffmenge in % (bez. auf Luft) |
|------------------------|--------------------|-----------|-----------------------|--|
| 1,75 | 3,37 | 155 | 11,85 | 9,05 |
| 5,25 | 3,20 | 158 | 11,3 | 8,60 |
| 6,75 | 3,00 | 159 | 11,86 | 9,04 |
| 23,00 | 2,98 | 160 | 12,0 | 8,9 |
| 29,25 | 3,20 | 162 | - | - |
| 47,00 | 2,80 | 161 | 11,8 | 9,1 |
| 53,50 | 3,84 | 161 | 12,13 | 8,77 |
| 71,00 | 3,77 | 162 | 12,21 | 8,69 |
| 77,50 | 3,10 | 163 | 12,1 | 8,8 |
| 95,25 | 4,20 | 163 | 13,48 | 7,92 |
| 121,00 | 5,14 | 165 | 15,8 | 5,1 |
| 143,00 | 2,23 | 166,5 | - | - |
| 149,25 | 3,30 | 164,5 | 15,8 | 5,1 |
| 168,00 | 3,60 | 166,5 | 16,75 | 4,15 |
| 193,00 | 3,40 | 155,5 | 17,0 | 3,90 |
| 199,50 | 3,35 | 155 | 17,73 | 3,17 |
| 216,00 | 3,34 | 145,5 | 18,12 | 2,78 |
| 222,00 | 3,33 | 138 | 18,56 | 2,34 |
| 240,00 | 3,25 | 143 | 18,85 | 2,05 |

Gesamtluftmenge: 850 Liter. Oxydationsdauer: 240 Stunden.

Gewichtsabnahme: 24 g Oxyd. Prod. i. d. Vorl.: 10 ccm.

Wasser in d. Vorlage: 50 ccm.

Endprodukt: Abscheidung von 10-15% fester Produkte, V e r h a r z u n g.

Verseifungszahl: Einw.: 3,964 g, Verbr. an nKOH: 1,23 ccm, VZ= 17,41.

Esterzahl: Einw.: 4,721 g Verbr. an nKOH: 0,95 ccm, EZ= 11,3.

Säurezahl: Einw.: 2,0465 g Verbr. an n/10(F): 2,75 ccm, SZ= 6,45

Einw.: 4,721 g : 5,4 SZ= 6,51

VZ im Mittel: 17,6

SZ im Mittel: 6,48.

3068

4) 700 g Paraffinöl + 7 g Tridodecyl-Blei.

| Nach der Zeit in Stdn. | Ström. geschw. l/h | Temp. °C. | Entn. Gasmenge davon 0 ₂ ccm/ccm | % Sauerst. i. Abgas | aufger. Sauerstoffmenge in % (bez. auf Luft) |
|------------------------|--------------------|-----------|---|---------------------|--|
| 0,0 | - | 153,5 | - | - | - |
| 0,5 | 3,20 | 160,0 | - | - | - |
| 4,5 | 3,24 | 150,5 | 46,1/6,2 | 13,45 | 6,45 |
| 7,0 | 3,12 | 149,5 | 47,1/6,5 | 13,80 | 7,10 |
| 24,5 | 3,31 | 152,5 | 47,4/6,6 | 13,92 | 6,98 |
| 30,5 | 3,18 | 153,0 | 47,4/6,0 | 12,65 | 8,25 |
| 48,5 | 3,32 | 156,0 | 47,6/6,3 | 13,25 | 7,65 |
| 55,0 | 3,30 | 154,0 | 47,1/6,4 | 13,69 | 7,21 |
| 73,0 | 3,21 | 154,5 | 46,1/6,4 | 13,88 | 7,02 |
| 119,0 | 3,01 | 153,0 | 47,1/6,8 | 14,43 | 8,47 |
| 143,5 | 3,56 | 154,5 | 46,5/6,9 | 14,83 | 6,07 |
| 151,5 | 3,60 | 155,5 | 46,7/7,1 | 15,20 | 5,70 |
| 154,0 | 3,60 | 163,5 | - | - | - |
| 160,5 | 4,04 | 158,0 | 48,0/7,0 | 15,80 | 6,10 |
| 177,0 | 3,74 | 153,0 | 46,7/7,5 | 16,04 | 4,86 |
| 206,0 | 4,10 | 160,5 | 47,0/7,5 | 16,00 | 4,90 |
| 226,5 | 4,15 | 160,5 | 44,4/7,0 | 15,85 | 5,05 |
| 227,5 | - | 150,5 | - | - | - |
| 236,0 | - | 161,0 | - | - | - |
| 240,0 | 4,00 | 160,0 | - | - | - |

Gesamtluftmenge: 857 Liter Oxydationsdauer: 240 Stunden.

Gewichtsabnahme: 7 g Oxyd. Prod. i. d. Vorl.: 10 ccm.

Wasser in d. Vorlage: 50 ccm.

Endprodukt: Dunkelbraunrot, ohne Verharzung.

Der Blei-Katalysator war in der Hitze ohne Trübung im Paraffin löslich. Die Temperatur bei der die Bleiverbindung zerfällt beträgt ca. 280°C. Schon nach kurzem Durchleiten schieden sich gelbe feste Blei-Salze der gebildeten Fettsäuren ab.

Verseifungszahl: Einw.: 2,638 g, Verbr. an nKOH: 1,6 ccm, VZ= 34,05.

2,028 g, 1,3 ccm, = 36,00.

Säurezahl: Einw.: 1,9385 g Verbr. an n/10(F)KOH: 3,05 ccm, SZ=7,57.

1,9365 3,30 ccm, SZ=8,16.

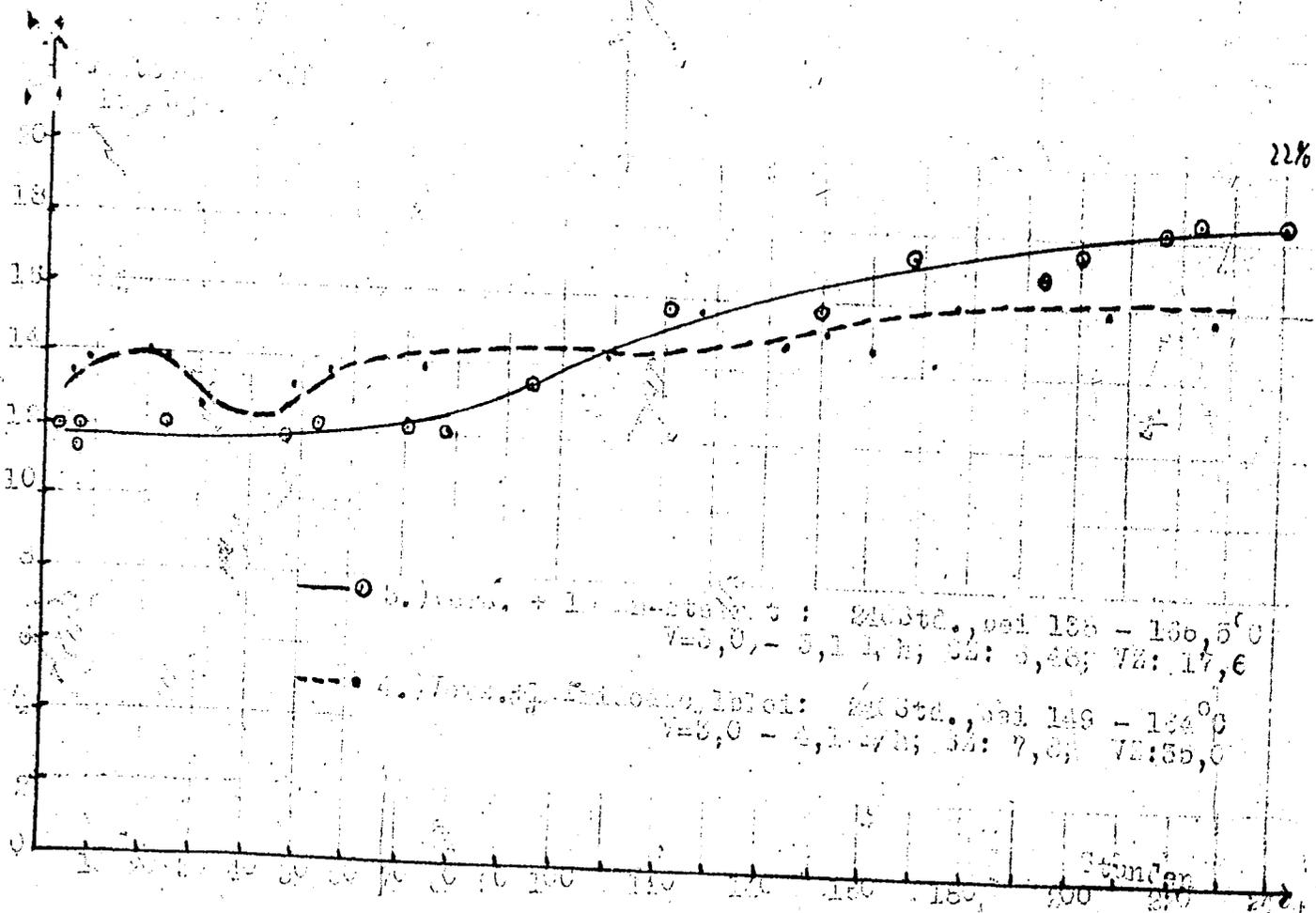
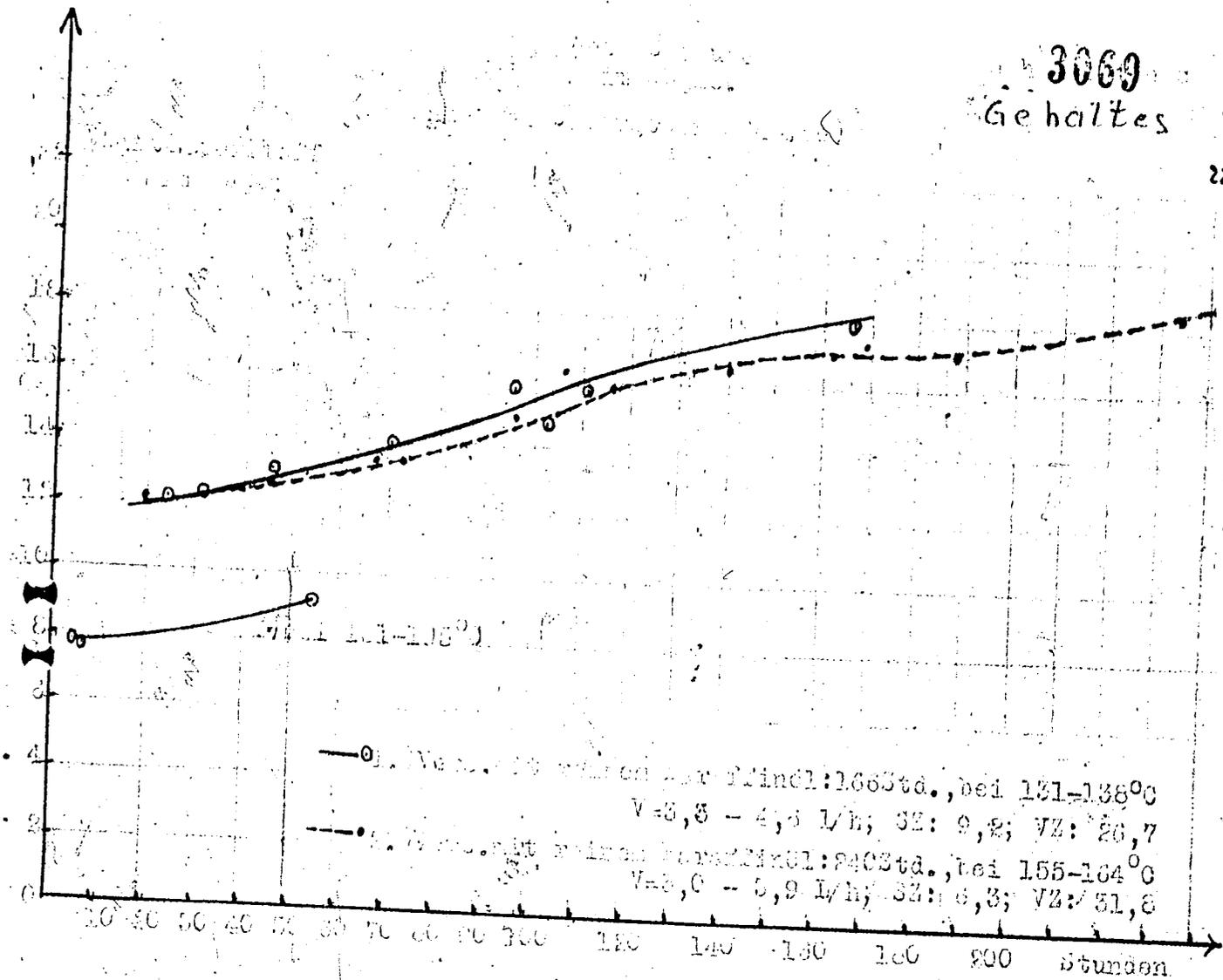
1,9140 2,65 ccm, SZ=7,76.

VZ im Mittel: 35,0

SZ im Mittel: 7,83.

3069
Gehaltes

22%



22%

3070

Analyse des reinen Paraffinöls.

Da es zunächst den Anschein hatte, dass das Paraffinöl ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch andere Elemente (O, N oder S) enthielt, wurden C-H-Bestimmungen (nach Liebig) gemacht. Alle drei Bestimmungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Halogen und Schwefel waren nicht nachzuweisen.

| Einwaage: | mg CO ₂ | mg H ₂ O | % C | % H | Summe |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|------------|
| 31,489 mg | 38,198 | 99,84 | 86,47 | 13,56 | 100,03 |
| 34,911 mg | 43,177 | 111,098 | 86,50 | 13,79 | 100,29 |
| 27,01 mg | 33,46 | 85,82 | 86,66 | 13,86 | 100,52 |
| Mittelwert: | | | 86,543 | 13,736 | (100,279) |
| Fehlergrenze nach L. Gattermann: | | | + 0,3 | + 0,2 | 100,78 |
| | | | | - 0,1 | 99,88 |

Bei der Schwefelbestimmung nach Carius wurden 2 Einwaagen von je etwa 30 mg 20 Stunden bei 290° C mit rauchender Salpetersäure im Bombenofen erhitzt. Die klare wässrige Lösung zeigte selbst nach längerem Kochen keinerlei Trübung.

3071

III. Versuche mit Braunkohlenweichparaffin:

700 g Weichparaffin (Schm.p. 50-52°C) ohne Katalysator.

| Nach der Zeit in Stdn. | Ström. geschw. l/h | Temp. °C. | Entn. Gasmenge davon 0 2 ccm/ccm | % Sauerst. i. Abgas | aufgen. Sauerstoffmenge in % (bez. auf Luft) |
|------------------------|--------------------|-----------|----------------------------------|---------------------|--|
| 0,0 | - | 145,0 | - | - | - |
| 20,0 | 3,95 | 150,0 | 47,3/4,9 | 10,36 | 10,54 |
| 27,0 | 4,07 | 149,0 | 47,2/5,0 | 10,59 | 10,31 |
| 46,5 | 4,47 | 152,0 | 47,8/5,0 | 10,46 | 10,44 |
| 69,5 | 4,60 | 155,5 | 47,5/5,1 | 10,74 | 10,16 |
| 93,5 | 4,66 | 155,0 | 48,5/5,9 | 12,18 | 8,72 |
| 107,5 | 4,49 | 154,5 | 48,1/7,0 | 14,55 | 6,35 |
| 140,0 | 4,37 | 155,5 | 47,5/8,5 | 17,90 | 3,00 |
| 165,0 | 4,23 | 149,5 | 48,1/9,2 | 19,127 | 1,78 |
| 190,0 | 4,28 | 150,0 | 48,9/9,9 | 20,24 | 0,65 |
| 214,0 | 4,17 | 152,0 | 47,7/9,3 | 19,51 | 1,39 |
| 238,0 | 4,10 | 152,0 | 48,0/9,3 | 19,38 | 1,52 |
| 240,0 | - | 152,0 | - | - | - |

Gesamtluftmenge: 1036 Liter

Oxydationsdauer: 240 Stunden.

Gewichtsabnahme: 5 g

Oxyd. Prod. i. d. Vorl.: 14 ccm.

Wasser in d. Vorlage: 45 ccm.

Strömungsgeschwindigkeitsgrenzen: 3,95 - 4,66 l/h.

Temperaturgrenzen: 145,00 - 155,50°C.

Endprodukt: Dunkelfärbung wie bei den vorigen, ohne Verharzung.

Verseifungszahl: Einw.: 2,795 g, Verbr. an nKOH: 3,0 ccm, VZ = 60,22.

2,485 g, 2,6 ccm, = 58,70.

Säurezahl: Einw.: 2,693 g, Verbr. an n/10(F)KOH: 5,6 ccm, SZ = 9,975.

2,810 g, 5,65ccm = 9,645.

VZ im Mittel: 59,46,

SZ im Mittel: 9,81,

EZ : 49,65.

3072

IV. Versuche mit synthetischem Hartparaffin.

Das angewandte Paraffin ist ein Gemisch von festen Kohlenwasserstoffen, die bei der Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch entstehen und sich auf dem Kobaltkatalysator ablagern.

1) Reinigung:

Wie zur Reinigung von Roherdöl Schwefelsäure verwendet wird, wurde auch hier das Paraffin im geschmolzenen Zustand bei ungefähr 130°C mit Schwefelsäure verrührt. Die Schmelze wurde augenblicklich schwarz. Nach 12 Stunden wurde Tierkohle zugegeben, wobei sich SO_2 entwickelte. Nach Beendigung der SO_2 -Entwicklung wurde durch ein Asbestwollefilter im geheizten Trichter filtriert. Das Filtrat war vollkommen wasserklar und erhärtete nach einiger Zeit zu einem reinweissen Produkt. Es erweichte bei 80°C und war bei 100°C klar geschmolzen.

Angewandte Paraffinmenge: 1000 g

Angewandte Schwefelsäuremenge: 100g - Tierkohle: 100 g

Ausbeute: ca. 95 %.

3074

2)Oxydation:

700 g Hartparaffin ohne Katalysator.

| Nach der Zeit in Stdn. | Ström. geschw. L/h | Temp. °C | Entn. Gasmenge davon O ₂ ccm/ccm | % Sauerst. i. Abgas | aufgen. Sauerstoffmenge in % (bez. auf Luft) |
|------------------------|--------------------|----------|---|---------------------|--|
| 0,0 | - | 164,5 | - | - | - |
| 19,0 | 3,78 | 156,0 | 48,5/6,60 | 13,60 | 7,30 |
| 43,0 | 3,87 | 157,0 | 48,1/6,70 | 13,93 | 6,97 |
| 67,5 | 3,83 | 157,5 | 46,9/6,55 | 13,96 | 6,94 |
| 89,5 | 4,22 | 156,0 | 47,7/6,60 | 13,85 | 7,05 |
| 114,5 | 4,38 | 161,0 | 47,4/7,65 | 16,17 | 4,73 |
| 138,0 | 4,18 | 155,5 | 47,9/8,65 | 18,05 | 2,85 |
| 163,0 | 4,07 | 153,0 | 48,1/9,30 | 19,33 | 1,57 |
| 187,0 | 4,08 | 157,5 | 47,4/9,00 | 18,95 | 1,95 |
| 211,0 | 3,91 | 157,0 | 48,5/8,60 | 17,66 | 3,24 |
| 238,0 | 3,70 | 159,0 | 47,4/8,70 | 18,36 | 2,54 |
| 240,0 | 3,60 | 159,0 | - | - | - |

Gesamtluftmenge: 960 Liter

Oxydationsdauer: 240 Stunden

Gewichtsabnahme: 0 g

Oxyd. Prod. i. d. Vorl.: 10 ccm.

Wasser in d. Vorl. : 38,5 ccm.

Strömungsgeschwindigkeitsgrenzen: 3,6 - 4,38 L/h.

Temperaturgrenzen: 153,0 - 164,5°C.

Endprodukt: Dunkelfärbung wie bei den vorigen, ohne Verharzung.

Verseifungszahl: Einw.: 4,114 g, Verbr. an nKOH: 2,9 ccm, VZ = 39,55.

2,1115 g, 1,55ccm, = 41,18.

Säurezahl: Einw.: 3,668 g, Verbr. an n/10(F)KOH: 6,67, SZ = 8,72,

1,646 g, 2,95ccm = 8,597

VZ im Mittel: 40,36

SZ im Mittel: 8,65

EZ : 31,71.

3075

v. zusammenfassende Uebersicht über die Oxydationsversuche:

| Oxyd. Dauer in Stdn. | Luftmenge in Liter | Wasser in der Vorlg. in com | Temper.-grenzen °C | Geschw. grenzen in L/h | VZ | SZ | EZ | Kurve |
|---|--------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|----------------|-------|-------|
| <u>Weichparaffin:</u> | | | | | | | | |
| Ohne Katal. 166 | 565 | 26 | 131-138 | 3,3-4,6 | 26,7 | 9,2 | 17,5 | (1) |
| 240 | 803 | 38 | 155-164 | 3,0-3,9 | 31,8 | 6,3 | 25,5 | (2) |
| <i>Tridodecylblei</i> +1%Pb-Katalys. | 875 | 40 | 149-164 | 3,0-4,1 | 35,0 | 7,8 | 27,2 | (4) |
| <i>Mn-Stearat</i> +1%Mn-Katalys. | 850 | 50 | 138-166 | 3,0-5,1 | 17,6 | 6,5 | 11,3 | (3) |
| <u>Weichparaffin:</u> | | | | | | | | |
| Ohne Katal. 240 | 1036 | 45 | 145-155,5 | 3,95-4,66 | 59,46 | 9,8 | 49,65 | (5) |
| <u>Hartparaffin: (synth.)</u> | | | | | | | | |
| Ohne Katal. 240 | 960 | 38,5 | 153,164,5 | 3,6-4,38 | 40,36 | 8,65 | 31,7 | (6) |
| <u>Oxydat.Versuch nach M.Albrecht:</u> | | | | | | | | |
| Ohne Katal. ? | 8300 | 67 | 120-125 | | 180 | 57 | 123 | - |