

E I x

Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren

Bei der Oxydation hochsiedender Paraffinkohlenwasserstoffe entstehen Oxydationsprodukte, die bei zweckmässiger Einstellung der Oxydationsbedingungen hochmolekulare Wachssäuren und beträchtliche Anteile unveränderter Paraffine enthalten. Die Oxydation der möglichst hochschmelzenden Paraffine muss dabei nach bekannten Verfahren mit Chromsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Zur Entfernung der unverseifbaren Bestandteile werden die erhaltenen Oxydationsprodukte sodann mit konzentrierter Kalilauge neutralisiert, worauf sie mit synthetischen Kohlenwasserstoffen, zweckmässig mit einer Heptanfraktion extrahiert werden. Der erhaltene Extraktionsrückstand liefert nach dem Ansäuern mit Mineralölsäuren, Auswaschen und Trocknen unmittelbar reine hochmolekulare Wachssäuren.

Ein Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, dass die Wachssäuren ziemlich dunkelbraun gefärbt sind, wo durch ihre Verwendungsmöglichkeit stark eingeschränkt ist. Es wurde gefunden, dass die erhaltenen Wachssäuren durch eine zweite schonende oxydative Raffination mit nitrosen Gasen und Nitrosylschwefelsäure oder mit Chromsäure so weitgehend aufgehellt werden können, dass sich elfenbeinfarbige Produkte ergeben. Ein Abbau der Säurekette tritt bei der erfindungsgemässen Durchführung der Behandlung praktisch nicht ein.

Die erhaltenen Massen können als Ersatz für Montanwachs und ähnliche Produkte dienen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Ein synthetisches Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Stockpunkt von  $91^{\circ}\text{C}$  aufwies, wurde in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure mehrere Stunden mit nitrosen Gasen oxydiert. Das Oxydationsprodukt hatte eine Neutralisationszahl von 81 und eine Verseifungszahl von 89, es wurde bei  $120^{\circ}\text{C}$  mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Die hierbei erhaltene Kaliseife extrahierte man mit einer

Heptanfraktion, worauf der Extraktionsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet wurde. Hierbei ergaben sich hochmolekulare Wachssäuren, die eine Neutralisationszahl von 152 und eine Verseifungszahl von 158 aufwiesen, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei  $93^{\circ}\text{C}$  lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei  $119 - 123^{\circ}\text{C}$  annähernd 2 Stunden lang mit stündlich 600 Ltr. Ammoniakverbrennungsgasen behandelt, die 8,5 Vol.-% NO enthielten. Dem Ausgangsprodukt wurden hierbei  $150\text{ cm}^3$  Nitrosylschwefelsäure zugefügt, die ihrerseits 10 % NO enthielt.

Das erhaltene Endprodukt wurde säurefrei gewaschen und anschliessend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 153, eine Verseifungszahl von 161 und einen am rotierenden Thermometer bestimmten Erstarrungspunkt von  $93^{\circ}\text{C}$  auf. Während das Ausgangsmaterial dunkelbraun gefärbt war, besass das Endprodukt eine helle Elfenbeinfarbe. Es war mithin eine gute Raffinationswirkung festzustellen, wobei, wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, keine Veränderung der Zusammensetzung eintrat.

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte änderte sich nicht, wenn an Stelle von  $150\text{ cm}^3$  Nitrosylschwefelsäure 200 angewandt wurden.

#### Ausführungsbeispiel 2:

Es wurden 1000 g dunkelbraun gefärbte hochmolekulare Wachssäuren mit einer Neutralisationszahl 152, einer Verseifungszahl 158 und einem Erstarrungspunkt von  $93^{\circ}\text{C}$ , die gemäss Beispiel 1 hergestellt waren, mit einer Lösung von 600 g Natriumbichromat in 9 Liter 40 %iger Schwefelsäure 1 Stunde bei  $100$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  behandelt. Nach dem Abtrennen der Chromschwefelsäurelauge wurde das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure und zum Schluß mit Wasser säurefrei gewaschen und anschliessend getrocknet. Das fast weiße Produkt zeigte eine Neutralisationszahl von 154 und eine Verseifungszahl von 164 bei einem Erstarrungspunkt von  $93^{\circ}\text{C}$ . Die Ausbeute betrug 96 %. Wie die angegebenen Kennzahlen zeigen, war keine wesentliche Veränderung der Zusammensetzung eingetreten. Der gleiche Raffinations-

erfekt kann erreicht werden, wenn man mit einer Lösung von 1250 g Bichromat in 9 Liter 40-%iger Schwefelsäure arbeitet. In diesem Falle kann die Reaktionsdauer verkürzt und die Bichromat-Schwefelsäure-Mischung mehrmals verwendet werden.

Ausführungsbeispiel 3:

Ein Hartparaffin der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, das einen Erstarrungspunkt von  $91^{\circ}$  aufwies, wurde in geschmolzenem Zustand soweit chloriert bis 8 % Chlor aufgenommen waren. Das chlorierte Material wurde sodann bei  $320^{\circ}$  thermisch dechloriert und darauf mit einer mäßig konzentrierten Chromschwefelsäure solange oxydiert, bis das Oxydationsprodukt eine Neutralisationszahl von 91,5 und eine Verseifungszahl von 102 aufwies. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das Material bei  $120^{\circ}$  mit hochkonzentrierter Kalilauge verseift. Das erhaltene Verseifungsprodukt wurde nach dem Pulversieren mit einer Heptanfraktion der katalytischen Kohlenoxydhydrierung solange extrahiert bis der Oxydationsrückstand praktisch frei von Unverseifbarem war. Der Rückstand der Extraktion wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und danach ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen hochmolekularen Wachssäuren wiesen eine Neutralisationszahl von 139 und eine Verseifungszahl von 145 auf, während der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt bei  $96,5^{\circ}$  lag.

Von den auf diese Weise erhaltenen gelbbraun gefärbten hochmolekularen Wachssäuren wurden 2 kg bei  $115$  bis  $120^{\circ}$   $2\frac{1}{2}$  Stunden lang mit stündlich 750 Liter Ammoniakverbrennungsgasen behandelt, die 8,5 Vol.% NO enthielten. Vorher waren dem Ausgangsmaterial  $200 \text{ cm}^3$  Nitrosylschwefelsäure hinzugefügt worden, die 10 % NO enthielten.

Das so erhaltene Endprodukt wurde säurefrei gewaschen und anschliessend getrocknet. Es wies eine Neutralisationszahl von 142 und eine Verseifungszahl von 149 auf. Der am rotierenden Thermometer bestimmte Erstarrungspunkt lag bei  $96^{\circ}$ . Das Endprodukt wies eine helle Elfenbeinfarbe auf.

Patentanspruch

Verfahren zur Reinigung hochmolekularer Wachssäuren, die durch Oxydation hochschmelzender Paraffine mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure, Verseifung der Oxydationsprodukte mit Kalilauge und nachfolgende Extraktion mit Kohlenoxydhydrierungsprodukten, Ansäuern, Auswaschen und Trocknen des Extraktionsrückstandes gewonnen wurden, ~~d-a-d-u-r-c-h-g-e-k-e-n-n-~~ z e i c h n e t , dass man dieselben bei 100 - 125° einer schonenden oxydativen Behandlung mit Alkalibichromatschwefelsäure oder mit nitrosen Gasen in Gegenwart von Nitrosylschwefelsäure unterwirft.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT