

**Entwicklung eines Verfahrens zur Chrom(VI)-
freien Bleichung und Oxidation von
Montanwachsen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor rerum naturalium

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II

der Martin- Luther- Universität
Halle- Wittenberg

vorgelegt von Norman Kilian
geboren am 24. 08. 1982 in Halle (Saale).

Betreuender Hochschullehrer: Prof. Dr.- Ing. Hahn, Thomas
Halle (Saale), 2015

Gutachter der Dissertation
1. Prof. Dr.- Ing. T. Hahn
2. Prof. Dr. D. Enke

Datum der Dissertationsverteidigung
11. 02. 2015

Meiner Familie

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.- Ing. Thomas Hahn für die umsorgende Betreuung, die hilfreichen Diskussionen und die allzeit offene Tür bei allen auftretenden Problemen. Ich bedanke mich bei ihm für eine Wissensvermittlung auf breiter Basis.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dirk Enke. Jedes Problem konnte angesprochen und diskutiert werden. Dadurch konnten in konstruktiven Gesprächen schnelle Lösungen gefunden werden.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Henri Preising. Die Reduzierung eines Problems auf dessen Kern, sowie den stetigen Drang zur Problemlösung konnte ich von ihm lernen.

Ich danke Herrn Feinmechanikermeister Roland Schlosser für die Anfertigung zahlreicher Spezialteile und die Einführung in die Denkweise zur technischen Umsetzung von Problemstellungen.

Ich danke den Mitarbeitern der Technische Chemie (Daniel, Marian, Jenny, Susan, Andi und Christian) für die hilfreichen Diskussionen, die gestellten Fragen und das angenehme Arbeitsklima in unserem Arbeitsbereich über viele Jahre.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern, Christina und Karl- Heinz Kilian, meiner Schwester Annett und meinem Großvater Gerhard Reichart. Ohne ihre Unterstützung würde ich heute nicht der sein, der ich bin.

Meiner Frau Maria danke ich dafür, dass sie die letzten Jahre mit mir durchgestanden hat und mir den Rückhalt gab, den ich stets brauchte.

Lebenslauf

Norman Kilian

*24.08.1982 in Halle Saale

Große Ulrichstraße 36
06108 Halle

Familienstand

verheiratet

Staatsangehörigkeit

deutsch

Schulbildung

Sep. 1989 – Jan. 1990
Feb. 1990 – Jul. 1993

POS Johannes R. Becher, Halle
Grundschule Wiedenplan, Halle

Sep. 1993 – Jul. 1994
Sep. 1994 – Jul. 2002

Christian Thomasius Gymnasium, Halle
Gymnasium an der Bergmannsallee, Lutherstadt Eisleben
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife (Note 1,7)

Zivildienst

Jan. 2003 – Okt. 2003

Verwaltungsgemeinschaft Seegebiet Mansfelder Land

Studium

Okt. 2003 – Okt. 2006

Diplomstudiengang Chemie, MLU Halle/ Wittenberg

Sep. 2006

Erwerb des Vordiploms/ Bachelor

Okt. 2006 – Okt. 2008

Vertiefungsrichtung Technische Chemie
Abschluss August 2008 Diplom (Note 1,1)

Okt. 2008 – Sept. 2012

wissenschaftlicher Mitarbeiter MLU Halle/ Wittenberg
Institut für Technische Chemie/ Reaktionstechnik

Okt. 2012 – Sept. 2013

Institut für Nichtklassische Chemie e.V. Leipzig

Sept. 2013 – Aug. 2014

ADDCON EUROPE GmbH

Inhaltsverzeichnis

Seite

I ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1	<u> EINLEITUNG</u>	1
1.1	EINLEITUNG	1
1.2	PROBLEMSTELLUNG	7
2	<u> ALLGEMEINER THEORETISCHER TEIL</u>	11
2.1	GENESE VON NATURWACHSEN	11
2.2	GEWINNUNG VON ROHMONTANWACHS	15
2.3	EIGENSCHAFTEN UND VERWENDUNG VEREDELTER WACHSE	17
2.4	VORAUSSETZUNG FÜR DIE ENTWICKLUNG EINES NEUES BLEICHVERFAHRENS	21
2.4.1	GESETZLICHE GRUNDLAGEN	21
2.4.2	ÖKONOMISCHE ASPEKTE	24
2.4.3	PATENTIERTE VERFAHREN DER WACHSBLEICHUNG	26
2.4.4	KATALYTISCHE OXIDATION ORGANISCHER VERBINDUNGEN	30
3	<u> EXPERIMENTELLER TEIL</u>	36
3.1	PRÄPARATIVER TEIL	36
3.1.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	36
3.1.2	KATALYSATORHERSTELLUNG	37
3.2	WACHSBLEICHUNG/ -OXIDATION MIT WASSERSTOFFPEROXID	39
3.2.1	STANDARDAPPARATUR	39
3.2.2	PARAMETERVARIATION OHNE KATALYSATOR	40
3.2.3	NACHBLEICHUNG MIT NATRIUMDICHROMAT	42
3.2.4	PARAMETERVARIATION MIT KATALYSATOR	43
3.2.5	REAKTIONSTECHNISCHE OPTIMIERUNG	44
3.2.6	KATALYSATORMODIFIZIERUNGEN	45
3.2.7	IN- SITU CHROMATNACHBLEICHUNG	46

3.3 ANALYTISCHER TEIL	47
3.3.1 SÄUREZAHL	47
3.3.2 ATOMEMISSIONSPEKTROMETRIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP- OES)	48
3.3.3 INFRAROTSPEKTROSKOPIE (IR)	48
3.3.4 RÖNTGENPULVERDIFFRAKTOMETRIE (XRD)	49
3.3.5 STICKSTOFFTIEFTEMPERATURADSORPTION	50
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	51
4.1 PARAMETERVARIATION OHNE KATALYSATORZUSATZ	51
4.1.1 VARIATION DER WASSERSTOFFPEROXIDMENGE	51
4.1.2 VARIATION DER SÄUREKONZENTRATION UND DER REAKTIONSZEIT	56
4.2 INTEGRATION NEUER VERFAHRENSBEDINGUNGEN	69
4.3 ZWEISTUFIGE VERFAHREN	71
4.3.1 NDC- NACHBLEICHUNG DER 2. MILDEN STUFE	72
4.3.2 NDC- NACHBLEICHUNG DER 1. AGGRESSIVEN STUFE	73
4.4 PARAMETERVARIATION MIT KATALYSATOR	77
4.4.1 VARIATION DER REAKTIONSZEIT IM SYSTEM MIT KATALYSATOR	79
4.4.2 SÄUREKONZENTRATIONS-VARIATION DES SYSTEMS MIT KATALYSATOR	82
4.4.3 VARIATION DER WASSERSTOFFPEROXIDMENGE IM SYSTEM MIT KATALYSATOR	84
4.4.4 VARIATION DER KATALYSATORMENGE	85
4.4.5 REPRODUZIERBARKEITSUNTERSUCHUNGEN	87
4.4.6 NDC- NACHBLEICHUNG MIT WASCHZWISCHENSCHRITT	89
4.5 REAKTIONSTECHNISCHE OPTIMIERUNG	91
4.5.1 VARIATION DER WASSERSTOFFPEROXIDZUGABEMETHODEN	91
4.5.2 ZEITVARIATION BEI DISKONTINUIERLICHER WASSERSTOFFPEROXIDZUGABE	92
4.5.3 VARIATION DER WASSERSTOFFPEROXIDMENGE AM DISKONTINUIERLICHEN SYSTEM	94
4.6 KATALYSATORMODIFIKATIONEN AM OPTIMIERTEN SYSTEM	96
4.6.1 HETEROGENE KATALYSATORSYSTEME	97
4.6.2 ANIONENSUBSTITUIERTE KATALYSATOREN	101
4.7 ZWEISTUFIGE VERFAHREN AM OPTIMIERTEN SYSTEM MIT KATALYSATOR	105
5 ZUSAMMENFASSUNG	108
6 AUSBLICK	112

7	LITERATURVERZEICHNIS	114
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	120
9	EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	123
10	ANHANG	124

I Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
Abb.	Abbildung
Abk.	Abkürzung
bzw.	beziehungsweise
Bsp.	Beispiel
bspw.	beispielsweise
ca.	zirka
Chr.	Christus
CLP	Classification Labelling Packing
CMR	karzinogen, mutagen und reproduktionstoxisch
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
DRP	Deutsches Reichs Patent
d. h.	das heißt
<i>et. al.</i>	<i>et alii</i>
ECHA	European Chemicals Agency
EG	Europäische Gemeinschaft
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
Gew.%	Gewichtsprozent
GHS	Global Harmonisiertes System
HPA	Heteropolysäure
IPU	Isopropanolunlösliches
IR	Infrarot
Jh. n. Chr.	Jahrhundert nach Christus
Kat.	Kategorie
konz.	konzentriert
lfd.	laufend
LM	Lösungsmittel
Ma.%	Masseprozent

Mio.	Million
min	Minuten
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol%	Molprozent
NDC	Natriumdichromat
Nr.	Nummer
p. A.	pro Analyse
PTFE- TFM	modifiziertes PolyTetraFluorEthylen
RMW	Rohmontanwachs
sog.	sogenannt
SK	Säurekonzentration Kooperationspartner
SZ	Säurezahl
TPA	Tetrapropylammonium
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
VZ	Verseifungszahl
z. A .	zur Analyse
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

Abstract

In this study it was investigated, if there is a way of bleaching crude montane wax by a different bleaching agent than chromic acid. As a result of a previous study we could point out that only by the usage of hydrogen peroxide it was possible to bleach and oxidize crude montane wax to an acid wax. In the patent (DRP 493593) it was shown, that the bleaching of montane wax only occurs when the wax was emulsified in sulphuric acid.

We're about to show the way of detecting the best terms and conditions for a oxidation and bleaching of crude montane wax with and without the use of a catalyst. As a catalyst we used some special anionic and cationic substituted types of keggin structured **heteropolyacids** (HPA). We show the special advantages and disadvantages of homogeneous and heterogeneous species of HPA.

After detecting the best conditions of oxidizing and bleaching crude montane wax with hydrogen peroxide in addition to the usage of a catalytic system we investigated a two step reaction which is able to produce acid waxes with similar properties like the reference product WARADUR[®] S. In consideration of the term that it is no possibility to produce a product like the reference without using chromic acid we determined a way to save more than 50 percent of the chromic acid by using a hydrogen peroxide pre-bleaching.

To produce this product our two-step reaction system needs a reaction time of eight hours and 30 minutes. This is a similar reaction time to the industrial process, which needs seven hours.

1 Einleitung

1.1 Einleitung

Eines der ältesten Verfahren der bildgebenden Künste ist die Enkaustik. Das Wort Enkaustik leitet sich vom griechischen Wort *enkaio* für einbrennen ab. Zum Malen werden hier Wachse mit eingeschmolzenen Farbpigmenten verwendet [1].

Diese Maltechnik, welche seit etwa 2000 Jahren existiert, findet in zwei unterschiedlichen Formen Anwendung. Einerseits ist es möglich, kalte Farben mit einem heißen Spachtel zu verarbeiten. Andererseits besteht die Möglichkeit, flüssiges Wachs auf kalte Untergründe wie Holz oder Elfenbein aufzubringen. Für damalige Verhältnisse war die Enkaustik eine sehr aufwendige Technik. Verwendet wurden insbesondere Bienenwachs, trockenes Öl, wie z. B. Nussöl, und verschiedene Farbpigmente. Bis heute erhaltene, 2000 Jahre alte, Bilder weisen exzellente Farben und nahezu unbeschädigte Oberflächen auf (vgl. Abb. 1.1) [2].

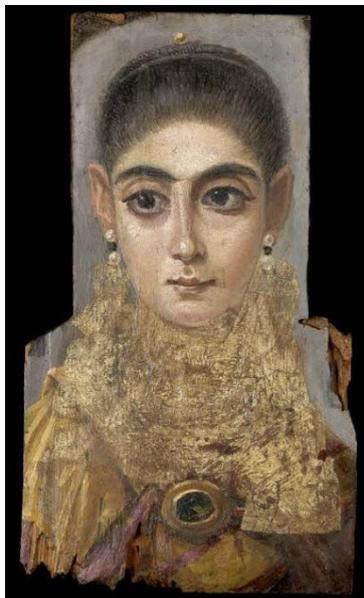


Abb. 1.1 Mumienportrait 2. Jh. n. Chr. [3]

Schon damals wurde Wachs zur besseren Verarbeitung modifiziert. So wurden nicht nur Additive (bspw. Öle oder Farbpigmente) zugesetzt, sondern auch chemische Veränderungen, bspw. durch das Kochen mit Soda oder Meerwasser, vorgenommen, um die Eigenschaften des Waxes zu optimieren bzw. speziellen Anforderungen anzupassen.

Die heutige Klassifizierung von Wachsen erfolgt anhand ihrer mechanisch/physikalischen Eigenschaften. Ein Stoff, der folgende Charakteristika aufweist, wird als Wachs eingestuft:

- knetbar fest bis brüchig hart bei 20 °C
- grobe bis feinkristalline Struktur
- farblich durchscheinend bis opak
- nicht glasartig
- Schmelzen über 40 °C ohne Zersetzung
- im flüssigen Zustand gering viskos ohne das Ziehen von Fäden
- temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit
- unter leichtem Druck polierbar.

Erfüllt der Stoff mehr als eine dieser genannten Eigenschaften nicht, so wird er nach der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF) nicht als Wachs eingestuft [4].

So genau die Kenngrößen von der DGF definiert sind, so unterschiedlich sind die Ursprünge der verschiedenen Wachsarten. Die Unterteilung erfolgt in der Regel in drei Hauptgruppen [5]:

- synthetische Wachse
- pflanzliche/ tierische Wachse
- Erdwachse.

Die synthetischen Wachse sind meist aus Erdöl gewonnene, oder durch die Fischer-Tropsch- Synthese hergestellte, Hartparaffine. Sie finden hauptsächlich Anwendung als Brennstoff z.B. in Kerzen, als Fußboden- oder Lederpflegemittel [6], sowie im Bereich „Personal Care“ z.B. in Cremes, Lotionen oder Salben [7].

Der bekannteste Vertreter für ein natürlich vorkommendes Tierwachs ist das Bienenwachs. Das in den Wachsdrüsen der Biene erzeugte Sekret dient zum Aufbau der Bienenwaben.

Ein bekanntes Beispiel pflanzlicher Wachse ist das Carnaubawachs der Carnaubapalme (*Copernicia prunifera*). Die natürliche Funktion dieses Waxes besteht darin, die Blätter, der in Brasilien beheimateten Palme vor dem Austrocknen zu schützen. Dabei sind die Oberflächen der Blätter mit Wachs überzogen, und verringern so deutlich die Wasserverdunstung.

Die Gruppe der Erdwachse wird hauptsächlich durch ein Wachs mit der Bezeichnung Ozokerit repräsentiert. Im Gegensatz zu den bisher genannten Wachsen weist Ozokerit niedrigere Schmelzpunkte auf, was auf starke Verzweigungen der enthaltenen Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen ist.

Das in dieser Arbeit untersuchte Rohmontanwachs ist ein Nischenprodukt aus der Gruppe der Erdwachse. Es handelt sich um ein qualitativ einmaliges Produkt der ROMONTA Amsdorf GmbH und wird noch heute (Stand Juli 2012) am Standort Amsdorf im Landkreis Mansfeld- Südharz in Deutschland gefördert. Hier befindet sich die weltweit einzige Lagerstätte, in der Rohmontanwachs in hoher Qualität und ausreichender Menge zur weltweiten Versorgung vorliegt.

Einen Überblick über die chemische Zusammensetzung von Rohmontanwachs ist in Tab. 1.1 dargestellt [8].

Tab. 1.1 Bestandteile Rohmontanwachs

Bestandteil	Anteil [Ma%]	Bestandteil	Anteil [Ma%]
Wachsester	50- 60	Harzalkohole	1,5
Wachssäuren	20- 25	Hydroxywachssäuren	1
Harzsäuren	10- 15	Paraffine	1
Polyterpene	3,5	Asche	0,5
Wachsalkohole	1- 1,5	kurzkettige Fettsäuren	0,1
Wachsketone	1- 1,5	flüchtige Terpene	0,1

Tab. 1.1 verdeutlicht die Vielfalt in der chemischen Zusammensetzung von Wachs. Wie IVANOVSKY *et. al.* berichtet, sind Wachse nicht einfach die Summe ihrer Bestandteile und können als kompliziertes Gemisch von Verbindungen betrachtet werden, sondern sind als komplexe Systeme aufzufassen [9].

Das zweistufige Gewinnungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das in Braunkohle eingeschlossene Rohmontanwachs durch ein Lösungsmittel (bspw. Toluol) aus der Kohle extrahiert wird. Dabei lösen sich sowohl Wachs- als auch Harzbestandteile. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein harzhaltiges Montanwachs zurück. Zur Gewinnung eines entharzten Rohmontanwachses (Harzgehalt unter 5 %) wird das gleiche Lösungsmittel bei verringerter Temperatur genutzt. Dabei lösen sich vorrangig die Wachskomponenten und nur ein geringer Teil der Harzkomponenten. Das Lösungsmittel wird erneut verdampft und es entsteht ein Rohmontanwachs, welches sprühgetrocknet, als Schmelze oder in typischen Würfeln (vgl. Abb. 1.2) verkauft wird [10].



Abb. 1.2 Rohmontanwachswürfel [11]

Das Rohmontanwachs wird meist weiteren Veredlungsschritten unterworfen. Dabei werden Wachse mit maßgeschneiderten Eigenschaften für verschiedene Anwendungszwecke (vgl. Tab. 1.2) generiert. Die relevanten Eigenschaften sind dabei:

- Farbe
- Säurezahl
- Verseifungszahl
- Tropfpunkt
- Erstarrungspunkt.

Die Veredlung der Wachse erfolgt durch Bleichung und gleichzeitige Oxidation. Dabei werden die hauptsächlich enthaltenen Carbonsäureester (vgl. Tab. 1.1) gespalten und die dabei gebildeten Alkohole zu Carbonsäuren oxidiert. In der chemischen Technik erfolgt dieser Prozess durch Bleichung/ Oxidation mit Chromschwefelsäure. Es resultieren Wachse mit hohen Säurezahlen und hellgelber bis weißer Farbe. Solche chemisch und optisch veränderten Wachse weisen ein breiteres

Anwendungsspektrum als Montanwachs auf. Gebleichte Produkte sind zudem lebensmittelecht und finden u. a. bei der Beschichtung von Verpackungsmaterial für Lebensmittel oder als Bestandteil von kosmetischen Produkten Anwendung (Tab. 1.2) [12].

Tab. 1.2 Anwendungsgebiete von gebleichtem Montanwachs

Anwendungsgebiet	Anwendungsgebiet
Beschichtung von Holz	Hydrophobierungsmittel
Beschichtung von Papier	Möbelpflege
Autopolituren	Pasten auf Wasserbasis
Antiblockmittel für Kunststoffdispersionen	Selbstglanzemulsionen
Fußboden- und Lederpflegemittel	Temporäre Anti- Graffiti- Beschichtungen
Gleitmittel für die Metallbearbeitung	Zitrusfruchtbeschichtung
Bestandteil von Kosmetika	Tablettenbeschichtung

Das bis heute verwendete Bleich- und Oxidationsmittel ist gemäß VO 1272/2008 EG mit dem Signalwort Gefahr zu kennzeichnen. Die Chromschwefelsäure reagiert aufgrund der enthaltenen Chrom(VI)-Ionen karzinogen, mutagen und reproduktionstoxisch. Chromschwefelsäure ist zudem *skin corrosive* (Kategorie 1B), da eine sofortige Gewebeerstörung sowie Denaturierung eintritt. Die akute Toxizität (Kategorie 2B) dieser Verbindung stellt den zentralen Aspekt bei der Substitution dieses Oxidationsmittels dar.

Einem neuen Bleichverfahren sollte ein Oxidationsmittel ohne CMR Eigenschaften zugrunde liegen. Wird weiterhin davon ausgegangen, dass wenn möglich keine Nebenprodukte (bspw. Salze) erzeugt werden sollen, vereinfacht sich die Wahl des Oxidationsmittels auf die folgende Zusammenstellung:

- Sauerstoff
- Ozon
- Wasserstoffperoxid

Alle benannten Oxidationsmittel sind in industriellem Maßstab verfügbar und kommen in verschiedenen großtechnischen Synthesen, wie bspw. der selektiven

Propenoxidation durch Sauerstoff[13], der Wasser und Abwasseraufbereitung mittels Ozon [14] und der Bleichung von Zellstoffen mit Wasserstoffperoxid [15], zur Anwendung.

Die selektiven Gasphasenoxidation von Propen durch Sauerstoff und die daraus resultierenden Reaktionsprodukte sind maßgeblich vom eingesetzten Katalysator abhängig. Dabei führen unterschiedliche als Katalysator verwendete Metalloxide zu verschiedenen Produkten (vgl. Abb. 1.3).

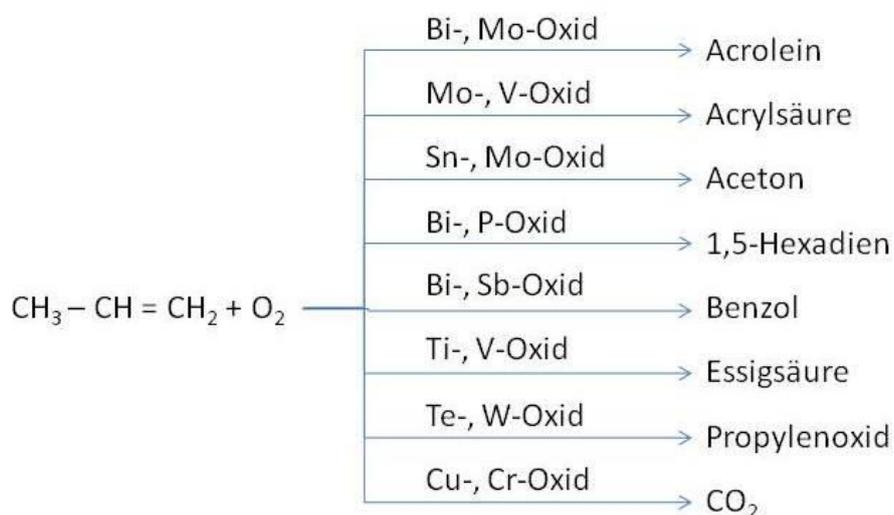


Abb. 1.3 Oxidation von Propen an verschiedenen Metalloxid-Katalysatoren [13]

In den letzten Jahrzehnten konnten bei der Entwicklung der Oxidationskatalysatoren entscheidende Verbesserungen erzielt werden und deren Selektivitäten auf bis zu 90% gesteigert werden.

Sollte bei einem neuen Bleichverfahren mit den vorgenannten Oxidationsmitteln allein kein ausreichendes Ergebnis bei der Bleichung sowie Oxidation von Montanwachs erzielt werden, kann auch die Verwendung von Katalysatoren in Betracht gezogen werden.

1.2 Problemstellung

Das Ziel vorliegender Arbeit ist es, aus Rohmontanwachs, einem schwarzen Naturprodukt, welches stets leicht in seinen Eigenschaften variiert, ein gelbes bis weißes Produkt herzustellen. Dabei soll das Produkt ähnliche Eigenschaften wie das Säurewachs WARADUR[®] S der Firma Völpker Spezialprodukte aufweisen (Abb. 1.4)



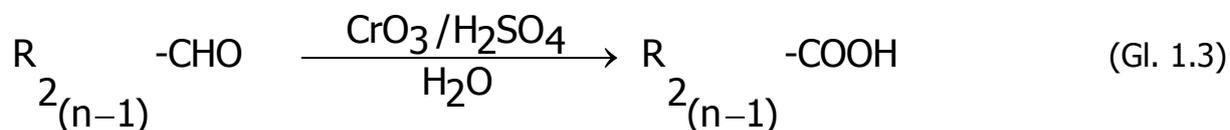
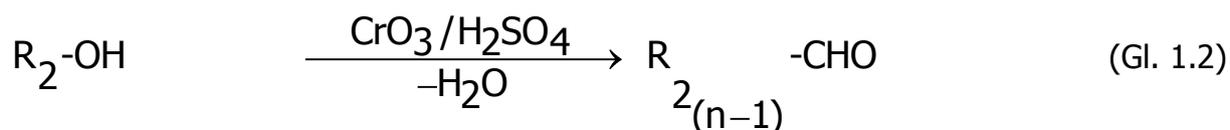
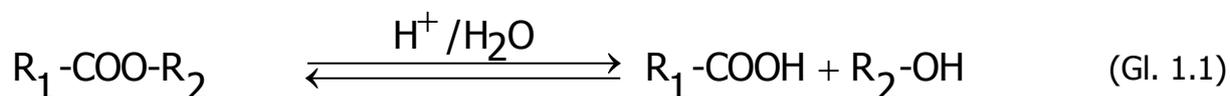
Abb. 1.4 Vergleich Rohmontanwachs und WARADUR[®] S

Das Vergleichsprodukt besitzt eine hellgelbe bis weiße Farbe. Der Erstarrungspunkt beträgt etwa 76 °C. Die Säurezahl (Menge an Kaliumhydroxid pro Gramm Wachs, welche durch freie Carbonsäuren neutralisiert werden kann) beträgt ca 135- 160 mg KOH/ g Wachs. Die Verseifungszahl (Maß für die freien und gebundenen Carbonsäuren pro Gramm Wachs) von WARADUR[®] S beträgt ca. 170 mg KOH/ g Wachs

Die Herstellung eines solchen Waxes erfolgt zurzeit in mehreren Oxidationsschritten, mit unterschiedlichen Mengen an Natriumdichromat (NDC) in schwefelsaurer Lösung. Unter der Berücksichtigung der pH- Wert Abhängigkeit des Redoxpotentials kann das maximale Standardpotential von Dichromat nur im stark sauren Milieu erreicht werden. Die *in situ* gebildete Chromschwefelsäure stellt somit die Grundlage der Bleichung und Oxidation von Montanwachsen dar [16].

Das Verfahren basiert auf der Spaltung von Wachsestern in schwefelsaurer Lösung. Die dabei entstehenden Wachssäuren erhöhen die Säurezahl (das Verhältnis von Säuren zu Estern verschiebt sich zur Seite der Säuren) des Waxes. Allerdings ist

die säurekatalysierte Esterhydrolyse eine reversible Reaktion (vgl. (Gl. 1.1)). Nach dem Prinzip von Le Chatelier kann das Gleichgewicht einer Reaktion nur dann verschoben werden, wenn der Druck, die Temperatur oder die Konzentration eines Reaktionspartners verändert wird. Chromschwefelsäure oxidiert den entstandenen Alkohol. Die Oxidationszahl am Kohlenstoffatom erhöht sich von -3 auf -1, eine Carbonylgruppe wird gebildet (Gl. 1.2) und so der Alkohol aus dem Gleichgewicht (Gl. 1.1) entfernt. Durch das enorme Oxidationspotential von Chromschwefelsäure wird diese Carbonylgruppe zu einer Carboxygruppe weiteroxidiert (Gl. 1.3). Es resultieren sechs mol Carbonsäuren aus drei mol des vorgelegten Esters sowie vier mol Chromationen.



Dieser Oxidationsprozess wird in dieser beschriebenen Art und Weise seit Jahrzehnten in der Industrie angewandt. Es entsteht eine helles Wachs als Endprodukt und eine schwefelsaure Chrom(III)- Lösung, welche u. a. zum Gerben von Leder verwendet werden kann und ebenfalls verkauft wird. Durch das steigende Gesundheitsbewusstsein der Kunden und z. T. staatliche Regulierungen wird der Verkauf bzw. die Anwendung von Chrom(III)- Gerbstoffen erschwert.

Die wesentlichen Gründe der Substitution dieses langjährig angewandten Verfahrens zur Bleichung von Wachsen sind vorrangig ökologisch aber auch ökonomisch. Der ökologische Grund bezieht sich auf die CMR Eigenschaften des eingesetzten Oxidationsmittels Chromschwefelsäure. Das Oxidationsmedium besteht aus Natriumdichromat und Schwefelsäure. Ab einem Gehalt von $\geq 0,1$ Gew% NDC, wird

diese laut Verordnung 1272/ 2008 EG [17], basierend auf der REACH Verordnung 1907/ 2006 [18] und unter Verwendung der Anhänge I und IV der EG Richtlinie 67/ 548/ EWG [19], [20], aufgrund folgender Kriterien als Gefahrstoff eingestuft:

Kriterium	Erläuterung
Ox. Sol. 2	Oxidierender Feststoff Kat. 2
Carc. 1B	Karzinogen Kat. 1B
Muta. 1B	Keimzellmutagen Kat. 1B
Repr. 1B	Reproduktionstoxisch Kat. 1B
Acute Tox. 2 *	Akute Toxizität Kat. 2
Acute Tox. 3 *	Akute Toxizität Kat. 3
Acute Tox. 4 *	Akute Toxizität Kat. 4
STOT RE 1	Spezifische Zielorgan-Toxizität (wiederholte Exposition) Kat. 1
Skin Corr. 1B	Ätzwirkung auf die Haut Kat. 1
Resp. Sens. 1	Sensibilisierung der Atemwege Kat. 1
Skin Sens. 1	Sensibilisierung der Haut Kat. 1
Aquatic Acute 1	Akut Wassergefährdend Kat. 1
Aquatic Chronic 1	Chronisch Wassergefährdend Kat. 1

Es ist eine mutagene, kanzerogene und reproduktionstoxische Wirkung dieser Zubereitung nachgewiesen. Aufgrund dieser chronisch schädigenden Wirkung sind deutsche Anwender nach,

- §3 und §4 des Arbeitsschutzgesetzes (ArbSchG) – Pflichten des Arbeitgebers [21],
- §19 des Chemikaliengesetzes (ChemG) – Maßnahmen zum Schutz von Beschäftigten [22] und
- §9 der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) – Grundmaßnahmen zum Schutz der Beschäftigten (Schutzstufe 2) [23],
- sowie Artikel 55 (Substitutionsgebot) der REACH VO 1907/ 2006 des Europäischen Parlaments [18]

dazu verpflichtet, ihre bestehenden Prozessverfahren dahingehend zu überprüfen, ob eine Substitution durch ein ökologischeres bzw. weniger toxisches Verfahren, unter Bewahrung der Wirtschaftlichkeit, realisiert werden kann.

Auch ökonomische Aspekte spielen eine Rolle bei der Entwicklung eines alternativen Verfahrens. So stellt der stark schwankende Welt- und Absatzmarkt von Gerbsäure ebenfalls ein Problem dar. Dabei ist entscheidend, zu welchem Preis Natriumdichromat eingekauft und die entstandene Chrom(III)- Gerbsäure verkauft werden kann. Vorratssilos bilden eine Möglichkeit, kurze Preisstürze der Gerbsäure zu überbrücken, jedoch nur eine teilweise oder vollständige Substitution des Oxidationsmittels stellt eine längerfristige Lösung dar.

Ein Bleichprozess, der das bestehende Verfahren mit NDC, durch die Verwendung eines Oxidationsmittels ohne karzinogene, mutagene und reproduktionstoxische Eigenschaften ersetzt, ist eine notwendige und rentable Entwicklung. Umfangreiche eigene und industrielle Vorversuche zeigten, dass Wasserstoffperoxid im Vergleich zu anderen preiswerten und in großen Mengen verfügbaren Oxidationsmitteln (bspw. Luftsauerstoff oder Ozon) die beste Alternative darstellt.

Diese Vorüberlegungen und Untersuchungen lassen eine klare Zielstellung formulieren:

Es ist ein chromfreies bzw. -armes Verfahren zur Bleichung/ Oxidation von Rohmontanwachsen unter Verwendung von Wasserstoffperoxid, als Oxidationsmittel, zu entwickeln. Dazu ist der Parameterraum der Wasserstoffperoxidbleichung in Abstimmung mit dem Kooperationspartner zu untersuchen und zu bewerten. Bedarf die Bleichung und Oxidation von Rohmontanwachs den Einsatz eines Katalysatorsystems, könnte zusätzlich ein patentrechtlicher Schutz des neuen Verfahrens erlangt werden. Die Prozessparameter der Wasserstoffperoxidbleichung (bspw. Reaktionszeit oder Säuremenge) müssen denen der industriellen Anwendung ähneln oder diese übertreffen.

2 Allgemeiner Theoretischer Teil

2.1 Genese von Naturwachsen

Rohmontanwachse sind der Gruppe der Erdwachse zuzuordnen. Diese fossilen Wachse sind hauptsächlich auf abgestorbene Pflanzenreste früherer Erdzeitalter zurückzuführen. Ausgangspunkt für die Bildung von Montanwachsen sind Ausscheidungen der äußeren Epidermiszellen an der Unter- bzw. Oberseite von Blättern, an Früchten bzw. an den Stämmen der Bäume selbst. Dabei besteht ihre Funktion darin, die Pflanze vor dem Austrocknen bzw. vor Fäulnis zu schützen [24].

Bäume, Blätter und Früchte bilden den Ursprung der heute aufzufindenden Braunkohle im mitteldeutschen Raum. Das pflanzliche Rohmaterial stammt aus der Zeit des mittleren Eozän, einer Epoche der Periode des Paläogens. Das Paläogen ist eine Periode des Zeitalters Känozoikum, dem jüngsten Erdzeitalter im Äon des Phanozoikum (vgl. Tab. 2.1).

Tab. 2.1 Zeitlich Einordnung des Eozän [25]

ca. Mio. Jahre	Äon	Zeitalter	Periode	Epoche
	Phanozoikum ⇓	Känozoikum	Quartär (<i>Jungzeit</i>)	Holozän
0,0118				Pleistozän
1,8			Neogen	Pliozän
5,3				Miozän
23,03			Paläogen	Oligozän
33,9				Eozän
55,8				Paläozän

Im Erdzeitalter des Eozäns kam es zu einem sprunghaften Anstieg an Pflanzenmasse aufgrund begünstigender Temperaturen und Böden. Aus den im mitteldeutschen Raum (bspw. dem Oberröblinger Braunkohlerevier) gefundenen Resten von Pflanzenteilen ist zu schließen, dass Mammutbäume, Sumpfympressen und Nadelbäume das Erscheinungsbild der Flora prägten. Weitere Funde deuten auf Fächer- und Federpalmen, Lorbeer-, Campher- und Zimtbäume hin, welche eher der

subtropischen Flora zuzuordnen sind. Auch Eichen, Weiden und Birken konnten nachgewiesen werden [26].

Aus den Stubbenhorizonten (in der Braunkohle eingeschlossene Baumstumpfteile bzw. deren Rückstände) kann auf eine autochthone (griech. „aus dem Lande selbst“, „eingeboren“ [27]) Flözstehung geschlossen werden, dass bedeutet, an den heutigen Fundstellen der Flöze befanden sich im Eozän Moore, an deren Rändern die wuchernde Vegetation vorzufinden war.

Die üppige Flora und das begünstigte Pflanzenwachstum führten zu einer enormen Ansammlung von Pflanzenmasse sowohl am Boden als auch unter der luftabschließenden Wasser- und Sumpfschicht der Moore. Es bildeten sich Torfmoore. Die Inkohlung der Biomasse begann. Es werden zwei Phasen [28] unterschieden:

- biochemische Phase,
- geochemische Phase.

Die biochemische Phase beschreibt die zuerst aerobe Zersetzung abgestorbener Pflanzenteile, an die sich die anaerobe Zersetzung der Pflanze anschließt. Eine Zersetzung unter Sauerstoffabschluss findet erst statt, wenn der abgestorbene Pflanzenteil in einem stehenden Gewässer versinkt. Durch Ablagerungen von Schlamm und Sand auf der Pflanze wird weiterer Sauerstoffzutritt unterbunden. Der Kohlenstoffgehalt steigt bei diesem ersten Schritt der Inkohlung von 40 auf 60 Prozent, er wird allgemein als Vertorfung bezeichnet.

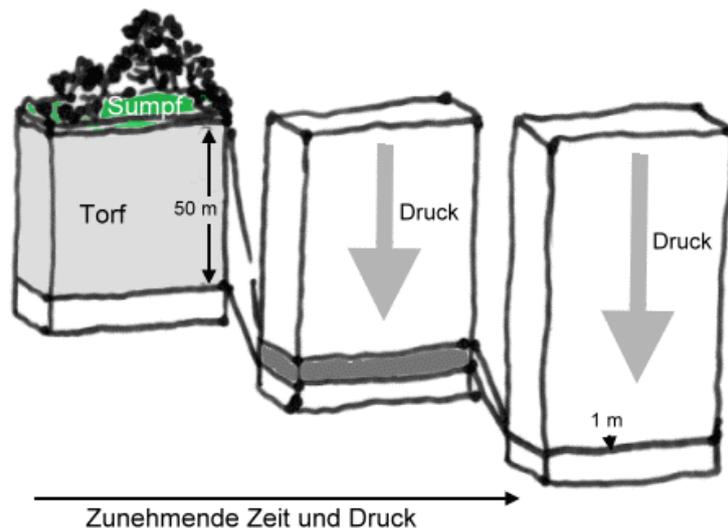
Eingeschlossene Wachse weisen eine hohe biologische Stabilität auf und wurden daher nicht von den anaerob zersetzenden Bakterien angegriffen. Sie sind hydrophob, ein weiterer begünstigender Faktor, weshalb sie noch heute nahezu unverändert in der Braunkohle vorliegen.

Die geochemische Phase beschreibt die Erhöhung des Drucks auf die im Moor abgelagerten Pflanzenteile. Dabei nimmt der Wassergehalt im Material weiter ab und der Kohlenstoffgehalt weiter zu (vgl. Tab. 2.2).

Tab. 2.2 Wassergehalt und Kohlenstoffgehalt bezogen auf das eingelagerte Material [29]

Wassergehalt	Material	Kohlenstoffgehalt
50 %	Holz	50 %
40 %	Torf	60 %
30 %	Braunkohle	70 %
20 %	Steinkohle	80 %
10 %	Anthrazit	90 %
0 %	Graphit	100 %

Durch die Erhöhung des Drucks wird die Porosität des eingelagerten Pflanzenrückstandes reduziert. Mit zunehmender Tiefe steigen der Druck und die Temperatur, je länger erhöhter Druck und erhöhte Temperatur auf das pflanzliche Material einwirken können, desto mehr steigt der Kohlenstoffgehalt an und fällt der Wassergehalt ab [29]. Damit geht auch ein Zusammenschrumpfen, der zu Beginn mächtigen Torfschicht, einher (Abb. 2.1).

**Abb. 2.1 Schrumpfung der Torfschicht durch Druck und Zeit [30]**

Nicht nur die Ablagerung von Material auf den gebildeten Torfschichten führte zur Erhöhung des Drucks. Auch tektonische Vorgänge können begünstigend auf die Bildung der Kohle wirken. So konnte in Oberröblinger Braunkohlelagerstätten eine Absenkung der Torfschichten auf einen tektonischen Vorgang zurückgeführt werden, den „Salzabwanderungstyp“. Dabei handelt es sich um eine Abwanderung von größeren Salzmassen im Untergrund, zu einer in der Nähe entstehenden Salzstruktur (etwa einem Salzstock oder einem Salzdom). Es bildeten sich an den Rändern

Geländeabsenkungen, die die Moor- bzw. Torfbildung begünstigten. Einer weiteren Salzmigration folgte dann eine erneute Absenkung der Randgebiete, was wiederum die erneute Ausbildung von Mooren bzw. Aufschüttungen anderen Gesteins zur Folge hatte (vgl. Abb. 2.2).

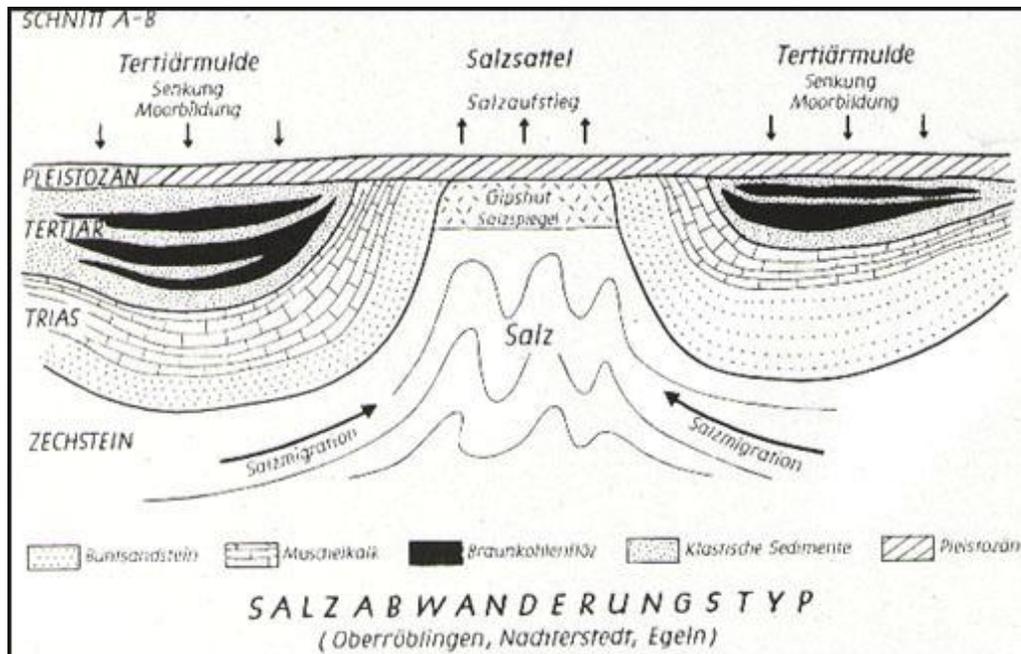


Abb. 2.2 Schema „Salzabwanderungstyp“ [31]

Die Tränkung des in der Inkohlung befindlichen Flözes mit sulfidhaltigen Wässern führte zu einer Schwefelung des Materials, aufgrund dieser das Rohmontanwachs einen Gehalt von etwa 2,5 % organisch gebundenen Schwefels besitzt.

2.2 Gewinnung von Rohmontanwachs

Montanwachs der ROMONTA GmbH Amsdorf deckt etwa 90 % [10] des gesamten Bedarfs des Weltmarktes. Nachfolgend wird die Gewinnung des Waxes, anhand der Technologie o. g. Firma kurz dargestellt.

Das in der Braunkohle eingeschlossene Wachs wird samt der Braunkohle aus dem Tagebau gefördert und vorgetrocknet. Dabei reduziert sich der Wassergehalt von ca. 50 % auf etwa 15 % [24]. Anschließend wird die getrocknete Kohle zermahlen und durch Sieben in eine einheitliche Korngröße von 0,2 mm bis 3 mm überführt. Das sog. Unterkorn bzw. der Brüdenstaub wird kompaktiert, um ähnliche Korngrößen aus beidem herzustellen. Dabei entstehen Stäbchen mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 10 mm.

Im Anschluss wird in einem Bandextraktor 85 °C heißes Toluol über die gekörnte Braunkohle geleitet und das Wachs abgetrennt (siehe Abb. 2.3). Dieser Prozess ist mehrstufig und arbeitet im Kreuzstrom- Gegenstromprinzip. Nach der Entfernung des Waxes wird die toluolfeuchte Kohle vom Lösungsmittel befreit (Desolventizer Abb. 2.3). Das LM wird abgezogen und dem Kreislauf erneut zugeführt (in Abb. 2.3 als Brüden bezeichnet). Der zurückbleibende Feststoff wird auf eine Temperatur von 60 °C gekühlt und als Brennstoff verwendet.

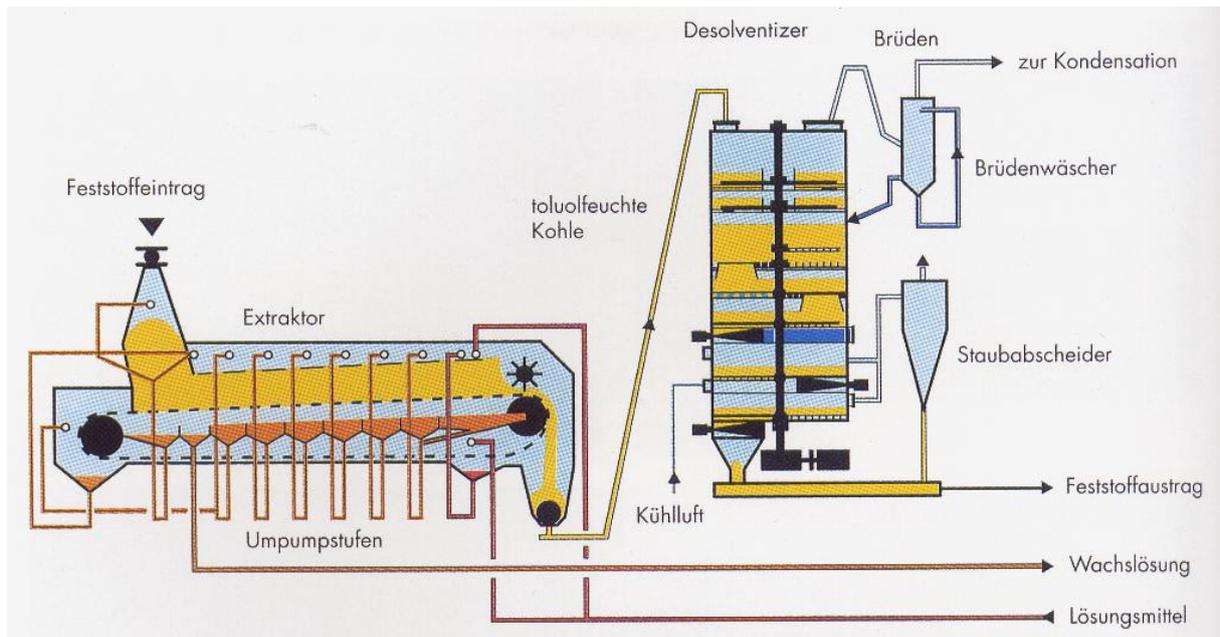


Abb. 2.3 Schema zur Wachsextraktion [32]

Das mit Wachs beladene, heiße Toluol wird in eine Verdampferanlage gepumpt und dort vom Wachs getrennt. Früher wurde das Produkt in Würfel (Tetraederstümpfe) gegossen (vgl. Abb. 1.2). Heute dient ein Sprühtrockner zur Granulierung. Das Produkt kann als Rohwachs oder veredeltes Wachs gekauft werden. Weitere Veredelungsschritte sind die Entharzung des Waxes (Senkung des Harzgehaltes von 10- 20 % auf 1- 4 % durch erneute Toluolextraktion bei 10 bis 35 °C), chemische Modifizierungen oder die Herstellung von stabilen Emulsionen zur Nutzung als Hydrophobierungsmittel (z. B. Gipskartonplatten). Modifiziertes Wachs dient auch als Zuschlag in Asphalt. Dabei bewirken schon geringe Zuschläge (2- 3 % des Bitumens) eine leichtere Verarbeitung und eine höhere Verdichtbarkeit des Bitumens [33].

2.3 Eigenschaften und Verwendung veredelter Wachse

Rohmontanwachs ist ein komplexes Gemisch vieler Komponenten, dessen chemische Zusammensetzung je nach Fundort variiert. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Wachse kommt vor allem dadurch zustande, dass je nach Standort verschiedene klimatische Bedingungen während der Entstehungszeit der Pflanzenrohmasse herrschten.

Ein Rohmontanwachs besteht aus drei Hauptbestandteilen:

- Wachsanteil ca. 80 bis 85 %
- Harzanteil ca. 10 bis 15 %
- Dunkelstoffanteil ca. 5 %

Alle Hauptbestandteile lassen sich anhand ihrer Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln einteilen. Wird gemahlenes Rohmontanwachs mit Aceton versetzt, so verbleiben Wachs- und Dunkelstoffanteil als Rückstand, wohingegen der Harzanteil in Lösung geht. Dieser Anteil kann nach Verdampfung des Lösungsmittels bestimmt werden. Wird der Rückstand der Aceton- Extraktion mit siedendem Isopropanol behandelt, separieren sich Wachs- und Dunkelstoffanteil. Der Dunkelstoffanteil wird als Isopropanolunlösliches (IPU) bezeichnet. Er kann jedoch nicht frei von Wachsanteilen gewonnen werden. Wachsanteile liegen nahezu frei von Dunkelstoffen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels Isopropanol vor. Ein Wachs mit einem Wachs- Harz- Verhältnis, welches sich auf der Seite des Waxes befindet, wird als Rohmontanwachs bezeichnet [34].

Die typische Zusammensetzung für ein Rohmontanwachs der ROMONTA Amsdorf GmbH, wie es vor der Entharzung vorliegt, ist in Tab. 2.3 gezeigt [32].

Tab. 2.3 Zusammensetzung Rohmontanwachs

Bestandteil	Anteil [Ma%]
Wachssäuren	35
Wachsalkohole	20
Harzsäuren	15
Sterole	10
Hydroxycarbonsäuren	10
Dunkelstoffe	4
Dicarbonsäuren	3
Kohlenwasserstoffe	2
Wachsketone	1

Da die Wachssäuren und Wachsalkohole des Rohmontanwachses hauptsächlich unverseift vorliegen, wird dieses als Esterwachs eingestuft. Diese Estergemische bestehen sowohl aus Triglyceriden, aber insbesondere aus Estern, mit einer Kettenlänge von C_{40} bis C_{66} , ein- oder zweiwertiger Alkohole mit Carbonsäuren. Die dabei veresterten sowie freien Alkohole weisen hauptsächlich Kettenlängen von C_{22} bis C_{30} auf. Die entsprechenden Säuren haben eine Mindestkettenlänge von ca. C_{18} , wobei die geradzahigen Homologen häufiger anzutreffen sind. Einige wichtige Vertreter enthaltener Alkohole bzw. Säuren sind z. B. Cerylalkohol $C_{26}H_{53}-OH$, Carnaubasäure $C_{23}H_{47}-COOH$ oder Cerotinsäure $C_{25}H_{51}-COOH$. Des Weiteren sind Ester von Oxy Säuren enthalten. Diese treten unter anderem durch die Einlagerung von Koniferennadeln in der damals abgestorbenen Biomasse auf [32].

Das Rohmontanwachs hat eine in dünnen Schichten tief dunkelbraune, in dickeren Schichten schwarze Farbe (vgl. Abb. 2.4). Es ist spröde, hart und springt unter mechanischer Belastung mit muscheligen Bruch. Während des Aufschmelzens ist ein charakteristischer Geruch bemerkbar, der an schwelende Kohle oder Terpene erinnert. Das Wachs hat einen Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer von 76 bis 82 °C und einen Schmelzpunkt zwischen 84 und 88 °C. Charakteristisch für Montanwachse ist der schnelle Übergang in den dünnflüssigen Zustand direkt oberhalb des Schmelzpunktes. Als Maß für freie Wachssäuren dient bei Montanwachsen die Säurezahl (SZ). Die SZ gibt an, wie viel mg Kaliumhydroxid pro

Gramm Wachs die im Wachs enthaltenen Säuren neutralisieren können. Sie liegt bei einem Rohmontanwachs etwa zwischen 25 bis 35 mg KOH pro g Wachs. Ein weiteres Charakteristikum ist die Verseifungszahl (VZ in mg KOH pro g Wachs). Sie gibt an, wie groß der Anteil an verseifbaren Stoffen in der Probe ist. Er liegt bei Rohwachs zwischen 90 und 100 mg KOH pro g Wachs. Beiden Kenngrößen liegen titrimetrische Analysen zu Grunde [34].



Abb. 2.4 Rohmontanwachsscheibe

Unterhalb des Schmelzpunktes stellt sich Rohmontanwachs als Hartwachs (mit einer Härte < 1) dar. Dies geht aus Penetrationsmessungen der ROMONTA GmbH Amsdorf hervor. Die Härte wird aus Nadelpenetrationsmessungen nach DIN 51579 (Messungen bei 25 °C und einer Belastung von 100 g über 5 Sekunden) erhalten.

Ungebleichtes Montanwachs findet bspw. Verwendung bei der Herstellung von:

- Polituren und Farben
- Pasten, Cremes, Schmierstoffen, Emulsionen
- Gussformen
- Asphaltzusatzstoffen
- Imprägniermitteln
- Bohnerwachs.

Einsatzgebiete für optisch aufgehellte Wachse (vgl. Abb. 2.5) sind z. B.:

- Imprägnierung von Segeltüchern und anderen Webstoffen, sowie Lebensmittelgefäßen
- Siegel-, Pack- und Flaschenlacke
- Kreide bzw. Pastellstifte
- Kerzen
- Farbbänder
- Kabelwachs/ Isoliermasse
- Pharmazeutische Pflaster.



Abb. 2.5 WARADUR® S- VÖLPKER Spezialprodukte GmbH

Dabei ist anzumerken, dass mit Chromschwefelsäure gebleichte Wachse, aufgrund zahlreicher Reinigungsschritte, lebensmittelecht sind. Das bedeutet, dass diese Produkte unschädlich für den menschlichen Organismus sind und in direktem Kontakt mit Lebensmitteln stehen dürfen (bspw. als Hydrophobisierungsmittel von Fleischverpackungen).

2.4 Voraussetzung für die Entwicklung eines neues Bleichverfahrens

2.4.1 Gesetzliche Grundlagen

Die Richtlinie 67/548/EWG der Europäischen Gemeinschaft (EG) wurde bisher zur Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung von Stoffen und Zubereitungen herangezogen. Am 16. Dezember 2008 wurde eine neue Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen [17], kurz CLP- Verordnung vorgelegt. Mit der Nummer 1272/ 2008 trat diese am 20. Januar 2009 in Kraft. Auf Basis dieser Verordnung wird eine neue Klassifizierung, Beschriftung sowie Verpackung für Stoffe ab dem 01. Dezember 2010 und für Gemische ab dem 01. Juni 2015 zur Pflicht. Durch diese europäische Umsetzung des Global Harmonisierten Systems (kurz GHS) der Vereinigten Nationen soll ein einheitlicher weltweiter Standard der Klassifizierung und Kennzeichnung von Chemikalien eingeführt werden. Die bereits in der Richtlinie 67/ 548/ EWG katalogisierten Chemikalien werden in die neue Verordnung übernommen.

Alle Chemikalien werden dadurch mit neuen Gefahrenpiktogrammen sowie mit Hazard Statements (**H**- Sätze früher **Risiko**- Sätze) und Precautionary Statements (**P**- Sätze früher **Sicherheits**- Sätze) gekennzeichnet. Chromschwefelsäure, eine dunkelrote Flüssigkeit ist laut der GESTIS Stoffdatenbank, bei einem Gehalt $\geq 0,2$ % von Natriumdichromat in Schwefelsäure, mit dem Signalwort „Gefahr“ und den folgenden Gefahrenpiktogrammen zu kennzeichnen (vgl. Tab. 2.4) [35].

Tab. 2.4 Kennzeichnungsvorschrift Chromschwefelsäure

Kodierung	Piktogramm	Bezeichnung
GHS03		Flamme über einem Kreis
GHS05		Ätzwirkung
GHS06		Totenkopf mit gekreuzten Knochen
GHS08		Gesundheitsgefahr
GHS09		Umwelt

Wie die Einstufung GHS08 für Chromschwefelsäure bereits impliziert, wird laut CLP-Verordnung diese als karzinogen (Kategorie 1B), mutagen (Kategorie 1B) und reproduktionstoxisch (Kategorie 1B) eingestuft.

Daraus abzuleitende Hazard- Statements sind im Folgenden aufgeführt:

- H350: Kann Krebs erzeugen.
- H340: Kann genetische Defekte verursachen.
- H360Fd: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H330: Lebensgefahr beim Einatmen.
- H311: Giftig bei Hautkontakt.
- H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H334: Kann beim Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Deutsche Anwender eines solchen umweltgefährdenden, karzinogenen Stoffes sind bereits seit dessen Einstufung, laut Richtlinie 67/548/EWG, verpflichtet, ihre Arbeitnehmer zu schützen und zu untersuchen bzw. untersuchen zu lassen, ob der Gefahrstoff, bei gleichem Ergebnis, substituierbar ist. Die dieser Verpflichtungen zugrunde liegenden Gesetze sowie Verordnungen sind:

- Das Arbeitsschutzgesetz § 3 und 4 [21]

„§ 3 Grundpflichten des Arbeitgebers

(1) Der Arbeitgeber ist verpflichtet, die erforderlichen Maßnahmen des Arbeitsschutzes unter Berücksichtigung der Umstände zu treffen, die Sicherheit und Gesundheit der Beschäftigten bei der Arbeit beeinflussen.“

„§ 4 Allgemeine Grundsätze

Der Arbeitgeber hat bei Maßnahmen des Arbeitsschutzes von folgenden allgemeinen Grundsätzen auszugehen:

1. Die Arbeit ist so zu gestalten, dass eine Gefährdung für Leben und Gesundheit möglichst vermieden und die verbleibende Gefährdung möglichst gering gehalten wird;
2. Gefahren sind an ihrer Quelle zu bekämpfen;
3. bei den Maßnahmen sind der Stand von Technik, Arbeitsmedizin und Hygiene sowie sonstige gesicherte arbeitswissenschaftliche Erkenntnisse zu berücksichtigen; ...“

- Das Chemikaliengesetz § 19 [22]

„§ 19 Maßnahmen zum Schutz von Beschäftigten

(1) Die Bundesregierung wird ermächtigt, durch Rechtsverordnung mit Zustimmung des Bundesrates, soweit es zum Schutz von Leben und Gesundheit des Menschen einschließlich des Schutzes der Arbeitskraft und der menschengerechten Gestaltung der Arbeit erforderlich ist, beim Herstellen und Verwenden von Stoffen, Zubereitungen und Erzeugnissen sowie bei Tätigkeiten in deren Gefahrenbereich Maßnahmen der in Absatz 3 beschriebenen Art vorzuschreiben. ...

(2) Gefahrstoffe im Sinne dieser Vorschrift sind

1. gefährliche Stoffe und Zubereitungen nach § 3a sowie Stoffe und Zubereitungen, die sonstige chronisch schädigende Eigenschaften besitzen, ... “

- Die Gefahrstoffverordnung § 9 [23]

„§ 9 Grundmaßnahmen zum Schutz der Beschäftigten (Schutzstufe 2)

(1) Der Arbeitgeber hat dafür zu sorgen, dass die durch einen Gefahrstoff bedingte Gefährdung der Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten bei der Arbeit durch die in der Gefährdungsbeurteilung festgelegten Maßnahmen beseitigt oder auf ein Minimum verringert wird. Um dieser Verpflichtung nachzukommen, hat der Arbeitgeber vorrangig eine Substitution durchzuführen. Insbesondere hat er Tätigkeiten mit Gefahrstoffen zu vermeiden oder Gefahrstoffe durch Stoffe, Zubereitungen oder Erzeugnisse oder Verfahren zu ersetzen, die unter den jeweiligen Verwendungsbedingungen für die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten nicht oder weniger gefährlich sind. ... “

- Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Artikel 55 [18]

„Artikel 55 Zweck der Zulassung und Überlegungen zur Substitution

Zweck dieses Titels ist es, sicherzustellen, dass der Binnenmarkt reibungslos funktioniert und gleichzeitig die von besonders besorgniserregenden Stoffen ausgehenden Risiken ausreichend beherrscht werden und dass diese Stoffe

schrittweise durch geeignete Alternativstoffe oder -technologien ersetzt werden, sofern diese wirtschaftlich und technisch tragfähig sind. Zu diesem Zweck prüfen alle Hersteller, Importeure und nachgeschalteten Anwender, die einen Antrag auf Zulassung stellen, die Verfügbarkeit von Alternativen und deren Risiken sowie die technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit der Substitution.“

Anhand der zitierten Gesetze sollte das seit vielen Jahren bestehende Verfahren zur Bleichung/ Oxidation von Rohmontanwachs dahingehend geprüft werden, ob durch ein alternatives Verfahren Produkte mit ähnlichen Eigenschaften erhalten werden können. Kann kein adäquates Produkt hergestellt werden, so darf, unter Berücksichtigung geltender Arbeitsschutzbestimmungen, das bestehende Verfahren beibehalten werden.

2.4.2 Ökonomische Aspekte

Genauere Kennzahlen des derzeit verwendeten Verfahrens unterliegen der Geheimhaltungspflicht gegenüber dem Kooperationspartner, jedoch nutzt das derzeit bestehende Verfahren zur Herstellung von Rohmontanwachs pro Kilogramm Wachs eine Menge von etwa zwei Liter konzentrierter Schwefelsäure und zwei Kilogramm Natriumdichromat, um ein Wachs vom Typ WARADUR® S zu erhalten. Die Bleichung erzeugt nicht nur ein helles Wachsprodukt sondern auch eine schwefelsaure Chrom(III)- Salzlösung. Eine Modifizierung des Verfahrens durch eine Substitution des Oxidationsmittels, welches ohne die Erzeugung von Rückständen auskommt und oder preiswerter verfügbar ist, würde die Produktionskosten deutlich senken. Voraussetzung ist, dass mit dem neuen Oxidationsmittel adäquate Eigenschaften des gewünschten Endproduktes erzielt werden. WARADUR® S besitzt eine Lebensmittelfreigabe der **European Chemicals Agency (ECHA)**.

Wasserstoffperoxid ist ein preiswertes und umweltfreundlicheres Oxidationsmittel. Sollte das neu zu entwickelnde Verfahren, neben der Verwendung von Wasserstoffperoxid, zudem einen Katalysator benötigen, so ist dessen rückstandslose Entfernung aus dem Endprodukt zu prüfen.

Es besteht jedoch ebenso die Möglichkeit, nur einen Teil des Oxidationsprozesses zu ersetzen. Dies wäre u. a. der Fall, wenn ausschließlich Chromschwefelsäure in der Lage ist, Wachse mit hohen Säurezahlen (≥ 150 mg KOH/ g Wachs) zu erzeugen und Wasserstoffperoxid nur zur Vorbleichung genutzt werden kann. Eine Vorbleichung könnte dazu führen, auf einen gewissen Teil der Chromschwefelsäure zu verzichten und ein Produkt zu generieren, welches dem bereits angemeldeten WARADUR® S Wachs gleicht. Ebenfalls könnte auf den schwankenden Absatzmarkt der weiterhin anfallenden schwefelsauren Chrom(III)- Salzlösung reagiert werden. Es ist denkbar, je nach Absatzmarkt eine unterschiedlich starke Vorbleichung mit Wasserstoffperoxid durchzuführen. So würde weniger Gerbsäure bei der Nachbleichung anfallen und eine Möglichkeit zur variablen Prozessführung wäre gegeben.

Ist das neue Verfahren ebenfalls diskontinuierlich durchführbar und kommen keine weiteren korrosiven Substanzen zum Einsatz, so kann die bisher verwendete Prozesstechnik weiter verwendet werden. Dadurch lassen sich zusätzliche Investitionen vermeiden. Die vorhandenen Reaktoren bestehen aus Edelstahl und könnten ebenfalls für die Bleichung mit Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer Lösung verwendet werden.

Geringe Neuinvestitionskosten und der Einsatz eines umweltfreundlicheren Oxidationsmittels sprechen für die Substitution von Natriumdichromat, wenn auch nur teilweise. Im Rahmen der Rentabilität des neuen Prozesses spielt dessen Patentfreiheit eine wichtige Rolle. Benötigt die Oxidation mit Wasserstoffperoxid einen Katalysator, so darf dieser nicht patentrechtlich für Oxidationsprozesse an Wachsen geschützt sein.

2.4.3 Patentierte Verfahren der Wachsbleichung

Die Bleichung von Rohmontanwachsen kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden:

- Destillation und anschließende adsorptive Bleichung
- Raffination mit Salpeter- und Schwefelsäure
- Raffination mit Chromschwefelsäure.

Hohe Verluste und die massive Schädigung der genuinen Wachsbestandteile, sowie die oft unzureichende Farbstabilität der ersten beiden Verfahren lassen diesen heutzutage kaum noch Bedeutung zukommen.

Das momentan großtechnisch eingesetzte Verfahren ist die Raffination mit Chromschwefelsäure, auf dessen Grundlage auch eine Vielzahl an Patentansprüchen geltend gemacht wurden [36].

Ein Patent der Firma Hoechst AG [16] aus dem Jahr 1962 beschreibt, dass eine Emulsion von Wachsen in Chromschwefelsäure möglich ist. Dazu wird ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Wachs von 3 zu 1 vorgelegt und anschließend Natriumdichromat zugegeben. Nach Erreichen einer bestimmten Chromatkonzentration im Reaktor wird die Emulsion, durch eine Änderung der Prozessparameter (z.B. durch Stoppen des Rührers), gebrochen. Die Chromschwefelsäure wird entfernt und neue Chromschwefelsäure zugesetzt. Dieser Vorgang wird bis zum gewünschten Bleichungsgrad mehrfach wiederholt. Das grundlegende Prinzip beruht darauf, dass die mehrfache Zugabe kleinerer Mengen eine größere Wirkung erzielt, als die Zugabe einer großen Menge. Folgendes Patent, ebenfalls von der Firma Hoechst AG [37] aus dem Jahr 1980 beschreibt die schonende Bleichung mit Chromschwefelsäure. Dabei wird das Oxidationsmittel vorgelegt und das zu bleichende Material rasch eingerührt. Eine schonendere Bleichung der genuinen Wachsester wird dadurch erhalten, dass die Reaktion unter gleichzeitigem Abdestillieren von Wasser durchgeführt wird. Dadurch soll der Gehalt an freier Schwefelsäure nie unter einen Wert von 200 g/ L absinken, was die

schonende Bleichung in einer kurzen Zeit ermöglicht. Der apparative Aufbau kann minimiert werden, da die Brüden nicht rückgeführt oder ersetzt werden müssen.

Die Firma Clariant International AG [38] veröffentlichte 1999 eine Patentschrift, welche die rasche Entfernung noch enthaltener Chromverbindungen, sowie störender niedermolekularer flüchtiger aliphatischer Aldehyde und Carbonsäuren nach einer NDC- Bleichung beschreibt. Verbleibende Chromverbindungen könnten als Cr(III)-Salze oder Chromkomplexe vorliegen und führen zu Erhöhungen des Restchromgehalts sowie zu thermisch instabilen Produkten. Niedermolekulare aliphatische Aldehyde und Carbonsäuren führen zu einer Geruchsbelästigung des Produktes und können (bspw. Eisessig) korrosiv auf Anlagenteile wirken. Durch emulgieren mit Wasser, welches nach der Oxidation zugegeben wird, können die Verunreinigungen aufgenommen werden. Eine sich anschließende Zentrifugation führt zu einem sehr chromarmen und temperaturstabilen Produkt.

Bisher angesprochene patentierte Bleichverfahren finden vorwiegend in diskontinuierlichen Batch- Reaktoren statt. Ein Patent der Firma Höchst AG [39] handelt von der Gleichstromoxidation von Rohmontanwachs in einem kaskadierten Blasensäulenreaktor. Dieser Reaktor ermöglicht es, das Bleichverfahren kontinuierlich durchzuführen. So kann in einem engen Verweilzeitspektrum gebleicht werden, was zu einheitlicheren Produkten führt.

Weitere Patente beziehen sich auf die Oxidation bzw. Bleichung von gepulvertem Wachs. Das erfolgt einerseits unter Zuhilfenahme von Salpetersäure [40] oder andererseits durch die Verwendung von Luftsauerstoff in Anwesenheit von Distickstofftrioxid oder Stickstoffdioxid [41]. Im Fall von Salpetersäure muss jedoch Paraffin zugesetzt werden, um das oxidierte Wachs auszufällen. Das erhaltene Produkt ist somit kein reines Rohmontanwachs mehr, sondern ein Gemisch das nur eingeschränkt weiterverwendet werden kann. Diese Art der Bleichung soll die optische Aufhellung des Wachses ohne eine Erhöhung der Säurezahl ermöglichen. Die Bleichung mit Luftsauerstoff unter Zuhilfenahme einer Stickoxidkomponente hat einen ähnlichen Effekt. Sie führt zu einer optischen Aufhellung des Wachses jedoch

nicht zur Oxidation der Wachsalkohole. Es resultieren bei diesem Verfahren hellbraune Wachse mit einem geringen Anteil an Nitrierungsprodukten.

Führt die Behandlung mit Oxidationsmitteln nicht zu der gewünschten Aufhellung der Wachse, so kann diese durch eine Nachbehandlung der Produkte verbessert werden. Die dazu verwendeten Substanzen können Adsorptionsmittel, wie Bleicherden, [42] oder Chloratlösungen [43] sein. Beide Verfahren werden an Wachsen im geschmolzenen Zustand durchgeführt. Es erfolgt nicht nur eine Steigerung der Säurezahl des Raffinates, sondern auch dessen optische Aufhellung. Allerdings entsteht dadurch eine Salzlösung deren Abtrennung und Entsorgung den Gewinn verringert.

Ein erstes gewerbliches Schutzrecht zur Bleichung mit Wasserstoffperoxid bildete ein zweistufiges Verfahren aus dem Jahr 1936 der damaligen I. G. Farbenindustrie AG [44]. Dabei wird zunächst mit Wasserstoffperoxid und im Anschluss mit Chromschwefelsäure gebleicht, um ein helles Wachs mit nahezu nativem Charakter zu erhalten. Wasserstoffperoxid allein ist nicht in der Lage, eine große Menge an Carbonsäuren und ein hellgelbes Produkt zu erzeugen. Infolgedessen ist eine Nachbleichung mit Natriumdichromat nötig. Das hat den Vorteil, dass nur wenig Chromat eingesetzt werden muss, um eine hellgelbe Farbe herzustellen.

Ein weiteres Verfahren zur Bleichung von Rohmontanwachs im alkalischen oder neutralen Medium wurde 1927 durch die A. Riebeck'sche Montanwerke AG geschützt [45]. Hierbei wird mit Wasserstoffperoxid in organischen, inaktiven Verdünnungsmitteln (wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff) oder mit Permanganat in Aceton eine Bleichung erzielt. Die Erzeugung von Nebenprodukten oder die Verwendung einer anderen akut toxischen Substanz steht in klarem Gegensatz zu den Ansprüchen, die an das neue Verfahren gestellt sind.

Das Patent DRP493953 der Firma A. Riebeck'sche Montanwerke AG [46] von 1926 beschreibt erstmals, wie nur durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure eine Bleichung erzielt wird. Es wird gezeigt, dass harzreiches sowie

entharztes Wachs in verdünnter Schwefelsäure zu quellen beginnt. Der erzeugte Zustand ähnelt dem eines vollständig gelösten Wachses und wirkt begünstigend auf den Bleich- und Oxidationsprozess. Der zuvor als Lösungsmittel genutzte teure und korrosive Eisessig kann ersetzt werden, da auch eine Bleichung mit Chromat in Schwefelsäure möglich ist. Zudem wird die Wirkung von Reaktionsverdünnern beschrieben. Benutzt werden kann bspw. Tetrachlorkohlenstoff, welcher promotierend wirkt aber auch akut toxisch ist. Es wurde festgestellt, dass sich deutlich bessere Ergebnisse durch den Einsatz von Natriumdichromat als Oxidationsmittel erzielen lassen. Dadurch kam die weitere Forschung auf Basis von Wasserstoffperoxid zum Erliegen.

Es existiert kein Patent über die Zuhilfenahme von Katalysatorsystemen bei der Wasserstoffperoxidbleichung. Sollte ein Verfahren entwickelt werden, welches Wasserstoffperoxid in Verbindung mit einem Katalysator verwendet und auf die Verwendung von Salpetersäure, nitrosen Gasen, Permanganat und Chloraten verzichtet, so ist dieses neu und hat einen patentrechtlichen Schutzwert.

2.4.4 Katalytische Oxidation organischer Verbindungen

Eine der grundlegenden Aufgabenstellung dieser Dissertation ist die Oxidation der, bei der sauren Esterhydrolyse gebildeten, Alkohole zu Carbonsäuren. Im Weiteren industriellen Prozess dienen die gebildeten Carbonsäuren der gezielten Esterbildung, um ein weitreichendes Produktportfolio zu generieren. Dabei dienen die weiterführenden Synthesen der Herstellung bestimmter Produkteigenschaften um so eine größere Wertschöpfung zu realisieren. Oxidationen von Alkoholen zu Carbonsäuren werden in vielen Publikationen als ausbeutemindernde Folgereaktion bei der Herstellung von Aldehyden angesehen und daher versucht, zu minimieren. Dabei dient die Wahl der Reaktionsbedingungen oder die Reduzierung der Menge des zugesetzten Oxidationsmittels [47][48][49] der Minimierung dieser Folgereaktion. Als Beispiel konnte die Arbeitsgruppe um Kang et. al. [50] zeigen, dass ein auf Ruthenium basierendes, polymerunterstütztes Katalysatorsystem bereits bei 60 °C Benzylalkohol, mit einer Selektivität von 100 %, einer Ausbeute von 100 % und dem Oxidationsmittel Iodosylbenzol, in Benzaldehyd umwandeln kann.

Wasserstoffperoxid stellt ein umweltfreundliches Oxidationsmittel der sog. „grünen Chemie“ [51] dar, dessen einziges Nebenprodukt Wasser ist. Jedoch ist Wasserstoffperoxid ein reaktionsträges Molekül und braucht stets eine Aktivierung um oxidativ zu wirken. Nahezu alle Übergangsmetalle können hierfür als Katalysator wirken. Viele davon weisen ebenfalls katalytische Aktivität bei der Oxidation von Alkoholen mit Wasserstoffperoxid auf.

Eine Übersicht der Möglichkeiten zur metallkatalysierten Aktivierung von Wasserstoffperoxid wurde von GOTI et. al. [52] zusammengestellt. Die Zusammenstellung beschäftigt sich mit der Epoxidierung von α - β - ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter der Verwendung von sowohl „frühen“ als auch „späten“ Übergangsmetallen. Es werden homogene als auch heterogene Katalysatorsysteme beschrieben. Die Vor- und Nachteile beider Konzepte sind bekannt und sollen hier nicht weiter erörtert werden. So konnte gezeigt werden, dass eine Vielzahl von Katalysatorsystemen in der Lage ist Wasserstoffperoxid zu aktivieren um verschiedenste Edukte zu epoxidieren.

Als Beispiele für die Anwendung „später“ Übergangsmetalle sollen die beiden folgenden Arbeiten dienen. CHAKRABORTY et. al. [53] untersuchten die Oxidation von Aldehyden in organischen Lösungsmitteln und fanden dabei heraus, dass bei Verwendung von Silbernitrat als Katalysator, mit sehr hohen Ausbeuten, die Bildung von Carbonsäuren beobachtet werden kann. Ein negativer Aspekt der untersuchten Reaktionen ist die relativ große Katalysatormenge von 10 mol% bezogen auf das Substrat, die benötigt wird.

Ebenfalls mit Wasserstoffperoxid, jedoch mit einem, auf einer Polymermatrix immobilisierten, Schiff'schen- Base- Komplex mit einem Zentralatom aus Kupfer, Nickel oder Kobalt, konnten ISLAM et. al. [54] zeigen, dass Alkohole hauptsächlich carbonyliert, jedoch kaum carboxyliert werden, wohingegen Doppelbindungen hauptsächlich epoxidiert und seltener unter Kohlenstoffabbau carbonyliert werden.

Weitere Arbeiten zu Epoxidierung wurden von VENTURELLO et. al. [55] durchgeführt. Dabei dienten Verbindungen der „frühen“ Übergangsmetalle als Katalysatoren. Jene Arbeiten beschäftigen sich mit patentierten vierkernigen Oxodiperowolframato-phosphaten oder -arsenaten [56] (vgl. Abb. 3.6) der Summenformel:



Q... quarternäres Ammoniumsalz

X = P, As.

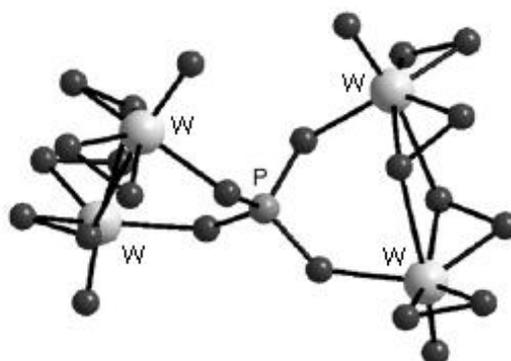


Abb. 2.6 Tetrakis(oxodiperowolframato)phosphat

Diese Verbindungsklasse kann nahezu beliebig in der Wahl des Gegenions variiert werden und dient nicht nur zur Epoxidierung. Auch Oxidationen sekundärer Alkohole

zu Ketonen oder solche von primären Alkoholen, unter verlängerten Reaktionszeiten, zu Carbonsäuren, werden katalysiert. Die Erzeugung des Katalysators erfolgt durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu Wolframatophosphorsäure. Die so gebildete vierkernige Spezies kann mit Hilfe eines langkettigen Alkylrestes in ein schwerlösliches Salz überführt werden. Dieses Katalysatorsystem welches im Jahr 1987 patentiert wurde, ist bis heute Gegenstand von Forschung und Entwicklung. So finden sich aktuelle Literaturstellen, die die Herstellung und Anwendung mit verschiedenen Kationen wie Tetrabutyl-ammonium [57] oder Cetylpyridinium [58] beschreiben, dadurch entstehen andere Salze des vierkernigen Komplexes, die jedoch nahezu gleiche Eigenschaften besitzen.

Zur Herstellung solcher Metallatspezies können nicht nur Metallatophosphorsäuren sondern auch andere Metallverbindungen als Ausgangsstoff verwendet werden. Wird als Beispiel Wolframsäure vorgelegt [59], entsteht zwar ebenfalls ein vierkerniger Komplex, der mit einem langkettigen Alkylammoniumkation gefällt werden kann, dieser besitzt allerdings weniger komplex gebundenen Sauerstoff. Die zugehörige Summenformel lautet: $[PW_4O_{16}]^{3-}$.

Ebenfalls ausgehend von Wolframsäure berichten Ishimoto et. al. [60] von einer zweikernigen Wolframspezies der Zusammensetzung $\{[WO(O_2)_2]_2(\mu-O)\}^{2-}$, die mit Hilfe von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in Acetonitril, zu einem vierkernigen Komplex umgewandelt und mit Tetrapropylammoniumhydroxid (TPA- OH) gefällt werden kann. Dieser Komplex hat die Summenformel $TPA_3\{H[W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)]_2\}$. Die Röntgenstrukturaufklärung ergibt folgende Molekülstruktur (vgl. Abb. 3.7).

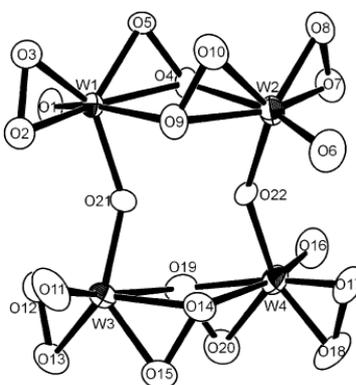


Abb. 2.7 Molekülstruktur $\{H[W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)]_2\}$ mit Thermanellipsoiden bei 50% Wahrscheinlichkeit [60]

Dabei unterscheidet sich diese Struktur lediglich dadurch von der vorherigen vierkernigen Struktur (vgl. Abb. 2.6 und Abb. 2.7), dass kein zentrales Phosphatom existiert und diese vier freien Valenzen durch zwei Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind.

Die erwähnten Metallatphosphorsäuren können sehr einfach synthetisiert werden. So ist es lediglich nötig, eine Natriummetallat- Lösung mit Phosphorsäure zu versetzen. Diese Säuren entsprechen der allgemeinen Summenformel $H_xNM_{12}O_{40}$ ($X = 3, 4$; $N = P, Si$; $M = W, Mo$). Wolframtophosphorsäure, einer der bekanntesten Vertreter der Gruppe der Heteropolysäuren (engl. **HeteroPolyAcids** kurz HPA), besteht aus einem zentralen Phosphoratom, welches tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist.

An jedem Sauerstoffatom dieses Tetraeders befinden sich je 3 Oktaeder (vgl. Abb. 2.8 Keggin Struktur gelb). Summiert ist der zentrale Tetraeder von 12 Oktaedern koordiniert, in deren Zentrum sich je ein Wolframatom befindet. Eine Struktur des Anions die, nach ihrem Entdecker, als Keggin- Struktur benannt ist. Die zum Ladungsausgleich benötigten Protonen, sind aufgrund der Struktur des Keggin- Ions, delokalisiert und können besonders leicht

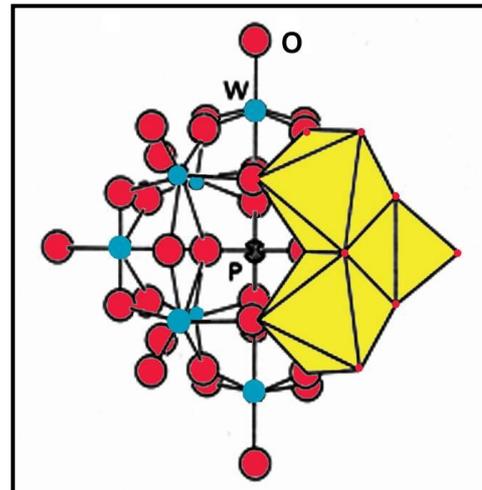


Abb. 2.8 Keggin Struktur

abgegeben werden. Daraus resultiert der supersaure Charakter der Heteropolysäure. Wolframtophosphorsäure ist sehr gut wasserlöslich. Sie findet u. a. großtechnische Anwendung bei der Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure [61].

Es ist möglich, Heteropolysäuren durch den Austausch der Protonen mit Cs- Ionen in Salze zu überführen. Es entstehen weiße Kristalle, deren Cäsiumgehalt gezielt variiert werden kann. Sind noch nicht alle Protonen substituiert, besitzen diese Salze supersaure Eigenschaften. Sie sind jedoch unlöslich in Wasser und Schwefelsäure [62][63]. Heterogene Katalysatoren können leichter nach beendeter Reaktion vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Salze ist die

Ausbildung einer Porenstruktur, die ab zwei ausgetauschten Cäsiumionen pro HPA Molekül durch Stickstofftieftemperatursorption nachgewiesen werden kann [62].

Weiterhin können Heteropolysäuren durch Reaktion mit Alkylammoniumsalzen in Phasentransferkatalysatoren überführt werden. Bei der Oxidation kommt es zu einem Abbau der komplexen Anionenstruktur des Keggin- Ions. Dabei bildet sich die katalytisch aktive vierkernige Wolframstruktur, welche um ein zentrales Phosphoratom koordiniert ist. Es wird angenommen, dass dort peroxy-Sauerstoffspezies koordiniert werden, wobei eines dieser Sauerstoffatome zur Oxidation des Substrates dient. Bei der Reaktion kommt es zur Ausbildung einer Doppelbindung des Sauerstoffs am Wolfram. Jene kann durch Wasserstoffperoxid wieder zur peroxy- Spezies oxidiert werden. Veranschaulicht wird dies in Abb. 2.9 [64] .

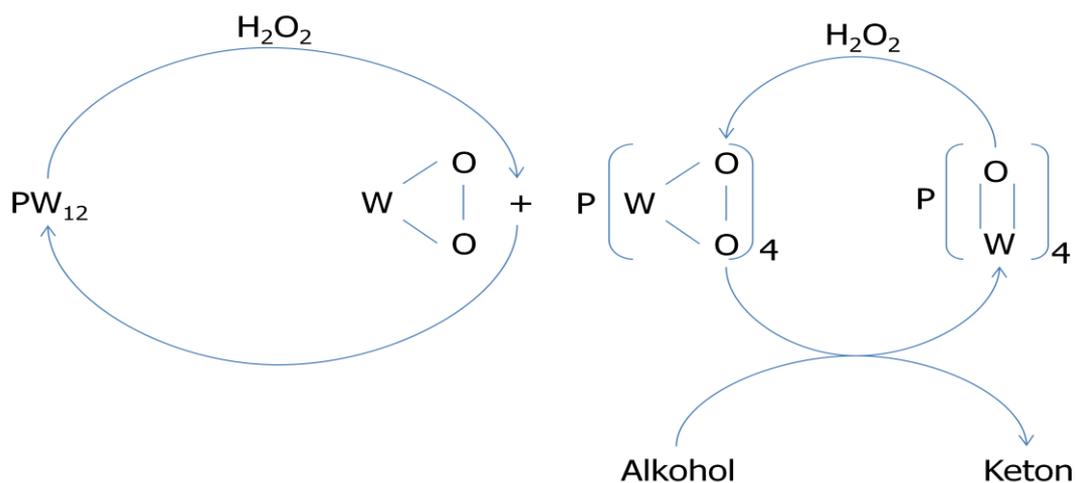


Abb. 2.9 angenommenes Reaktionsschema der Alkoholoxidation [64]

Nicht nur das Kation kann bei dieser Verbindungsklasse modifiziert werden. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit das Polyanion zu modifizieren. Die Arbeitsgruppe um SONG et. al. [65] untersuchte die Einflüsse verschiedener Elementsubstitutionen im Anion mittels Cyclovoltametrie. So kann die Spannung, bei der das erste Elektron an einer Silber- Silberchlorid- Elektrode reduziert wird, ermittelt werden. Die verschiedenen Keggin- Typ Heteropolysäuren sind in Abb. 2.10 dargestellt. Die Arbeitselektrode besteht aus Platin, mit einer Fläche von einem Quadratzentimeter, in einer 0,5 molaren Natriumsulfatlösung, in welcher jeweils 1 mmol Heteropolysäure

gelöst ist. Die resultierenden Spannungen geben das Reduktions- bzw. Oxidationspotential der einzelnen Verbindungen wieder.

Es fällt auf, dass Verbindungen mit substituierten Vanadiumatomen in der Keggin-Struktur oder Metallsalze der Heteropolysäure positive Spannungen aufweisen. Diese Verbindungen besitzen folglich eine höhere Affinität, Elektronen aufzunehmen. Dadurch sind sie als stärkeres Oxidationsmittel, im Vergleich zu Substanzen mit geringeren Reduktionspotentialen, gekennzeichnet.

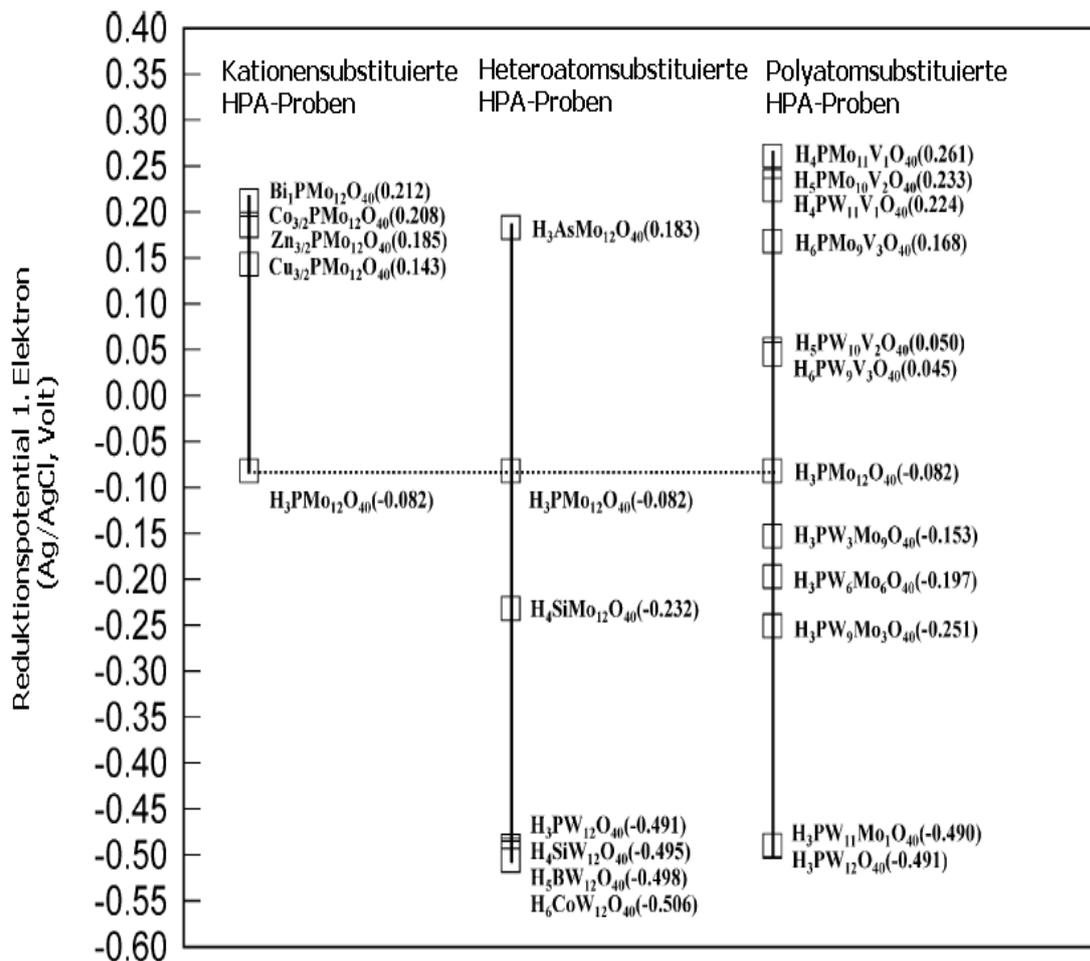


Abb. 2.10 Übersicht der Reduktionspotentiale verschiedener Heteropolysäuren [65]

Durch einen Austausch der Molybdänatome mit Wolfram kann eine Absenkung des Reduktionspotentials um 0,4 V erreicht werden, was zu einer Absenkung der Elektronenaffinität und demzufolge zur Bildung eines Reduktionsmittels führt. Die Verbindung kann leichter durch Wasserstoffperoxid oxidiert werden, wodurch ebenfalls die Folgereaktionen begünstigt werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Präparativer Teil

3.1.1 Verwendete Chemikalien

In den folgenden Tabellen 3.1 und 3.2 befindet sich eine Auflistung der, im Zuge der experimentellen Arbeiten, verwendeten Chemikalien

Tab. 3.1 verwendete Chemikalien- Feststoffe

Chemikalie	Lieferant	Chem. Formel	Charge	Reinheit
Cäsiumchlorid	Roth	CsCl	10358350 20358350	Reinst
12-Molybdato-phosphor-säure	VEB Laborchemie Apolda	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	040672	p. a.
Natriumhydrogen-carbonat	Merck	NaHCO ₃	-	p. a.
Natriumhydroxid	Fisher Scientific	NaOH	0741173	p. a.
Natriummolybdat • Dihydrat	Chemapol	Na ₂ MoO ₄ • 2 H ₂ O	90927	z. a.
Natriummonovanadat	Merck	Na ₃ VO ₄	647CC510353	p. a.
Natriumsilikat • Nonahydrat	Acros Organics	Na ₂ SiO ₃ • 9 H ₂ O	419595000	z. a.
Phenolphthalein	Feinchemie Kallies KG	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	2.Mai 1968	p. a.
Rohmontanwachs	ROMONTA GmbH	-	-	RH5
12- Wolframato-phosphorsäure	Acros	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	A0202265001	p. a.

Tab. 3.2 verwendete Chemikalien- Flüssigkeiten

Chemikalie	Lieferant	Chem. Formel	Charge	Reinheit
Diethylether	Acros	(C ₂ H ₅) ₂ O	0933166	p. a.
Ethanol + 1%MEK	Acros	(CH ₃)CO(C ₂ H ₅) in C ₂ H ₅ OH	231172694	p. a.
KOH in Ethanol 0,5N	VWR	KOH in C ₂ H ₅ OH	134060010 in 231172694	p. a.
Salzsäure	Acros	HCl	10I140512	Rein
Schwefelsäure	Acros	H ₂ SO ₄	A019801301 12460011	p. a.
Wasserstoffperoxid 50 %	Fisher Scientific	H ₂ O ₂	1R003424	p. a.
Xylol	Fisher Scientific	C ₈ H ₁₀	1020392	p. a.

3.1.2 Katalysatorherstellung

- Cäsiumsalze der 12- Wolframato-phosphorsäure [66]

12- Wolframato-phosphorsäure (5,66 g; 2 mmol) wird in Wasser (100 mL) gelöst und erhitzt ($T = 60\text{ °C}$). Eine zweite Lösung, bestehend aus Cäsiumchlorid (Menge vgl. Tab. 3.3) in Wasser (40 mL), wird mit 1 ml/ min zugetropft. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und bei 70 °C getrocknet.

Tab. 3.3 Ansatzgrößen verwendetes Cäsiumchlorid pro Ansatz

Cäsiumsalz	Formel	$m_{(\text{CsCl})}$ [g]	$n_{(\text{CsCl})}$ [mmol]
Monocäsiumdihydrogen-dodecawolframato-phosphat	$\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0,337	2
Monohemiacäsiummonohemihydrogen-dodecawolframato-phosphat	$\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0,505	3
Dicäsiumhydrogen-dodecawolframato-phosphat	$\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0,673	4
Dihemicäsiumhemihydrogen-dodecawolframato-phosphat	$\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0,841	5
Tricäsium-dodecawolframato-phosphat	$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1,010	6

- 12- Molybdato-siliziumsäure – $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ [67]

Natriummolybdat • Dihydrat (20 g; 89 mmol) wird in Wasser (80 mL) gelöst und auf 60 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren wird konz. Salzsäure (10 mL) zugegeben. Zwei Lösungen, Natriumsilikat • Nonahydrat (2 g; 16 mmol) in Wasser (20 mL) und konz. Salzsäure (24 mL) werden tropfenweise nacheinander hinzugefügt. Die Lösung wird filtriert, abgekühlt und mit Diethylether (50 mL) versetzt. Im Scheidetrichter wird die etherische Phase abgetrennt und mit Wasser (25 mL) versetzt. Der Diethylether wird mit Hilfe eines Luftstromes entfernt. Das Produkt wird im Anschluss bei Raumtemperatur auskristallisiert und erneut mit einer Mischung aus Wasser (10 mL), konz. Salzsäure (3 mL) und Diethylether (10 mL) gereinigt. Die etherische Phase wird abgetrennt, mit Wasser (10 mL) versetzt und der Diethylether mit Luft ausgetrieben. Nachdem die Lösung eingedunstet wurde,

kann bei Raumtemperatur auskristallisiert werden. Das Produkt wird vier Tage im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet.

- 11- Molybdat- 1- vanadatophosphorsäure – $H_4PMo_{11}VO_{40}$ [68]
Dinatriumhydrogencarbonat (1,28 g; 9 mmol) wird in Wasser (18 mL) gelöst. Eine siedende Lösung von Natriumvanadat (1,1 g; 9 mmol) in Wasser (18 mL) wird hinzugegeben. Nach Abkühlen und Versetzen mit konz. Schwefelsäure (1 mL) wird eine Lösung von Natriummolybdat • Dihydrat (23,75 g; 115 mmol) in Wasser (36 mL) unter Rühren zugegeben. Es folgt eine erneute Zugabe von konz. Schwefelsäure (15,5 mL). Die abgekühlte, hellrote Lösung wird mit Diethylether (72,4 mL) extrahiert. Der, durch die Entfernung des Ethers mit Luft, erhaltene orangefarbene Feststoff wird im Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet.

3.2 Wachsbleichung/ -oxidation mit Wasserstoffperoxid

3.2.1 Standardapparatur

Die in Abb. 3.1 dargestellte Apparatur dient als Standardreaktor für die oxidative Bleichung von Rohmontanwachs. Sie wird im Folgenden als Standardapparatur bezeichnet und besteht aus:

- 500mL Sulfonierkolben
(1x NS 45; 2x NS 19; 1x NS 14,5)
- Dimroth- Kühler (NS 29; Länge 20cm) +
Reduzierstück (K 19; H 29)
- Thermometer (0 bis 200 °C)
- Tropftrichter (100 mL; NS 14,5) +
Reduzierstück (K 19; H 14,5)
- KPG Rührer (Heidolph® RZR 2050
electronic, Flügelrührer flexibel (Glas))
- Temperiervorrichtung:
 - Kristallisationsschale (Ø ≈ 15 cm) +
Silikonöl (Roth M50; 400 mL) +
Magnetrührstäbchen (dreieckig; 8 x 25 mm)
 - Magnetrührer (IKA® Werke, IKAMAG® RCT
basic)
 - Laborhebebühne (ROTILABO®; 60- 250 mm)

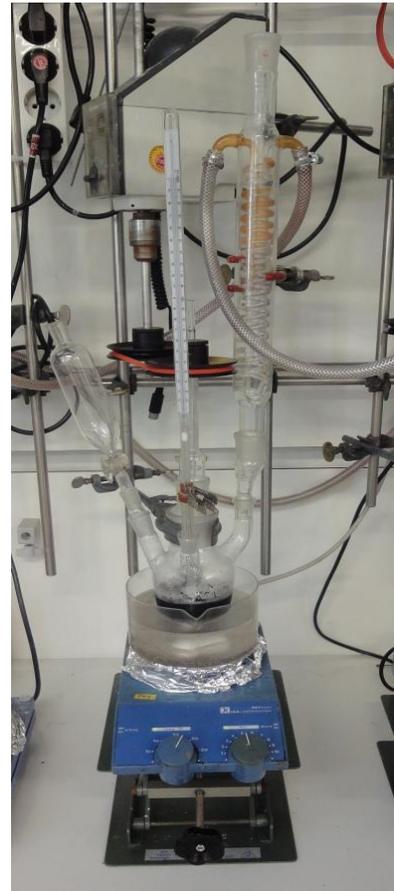


Abb. 3.1 Standardapparatur

Alle Reaktionen werden in der Standardapparatur durchgeführt. Die einheitliche Probenbezeichnung wird anhand eines Beispiels erklärt:

9-	45-	47,5-	6x-	0,25-	2-	1.St-	s
A-	B-	C-	D-	E-	F-	G-	H

A...Reaktionszeit [h]

B...Schwefelsäurekonzentration [%]

C...Wasserstoffperoxidmenge [mL]

D...Masseverhältnis Schwefelsäure / Wachs

E...Katalysatormenge [mmol]

F...Haltezeit des Systems zwischen zwei Oxidationen [h]

G...Stufe der NDC- Nachbleichung

H...Methode der Wasserstoffperoxidzugabe (s – semikontinuierlich über Tropftrichter, d – diskontinuierlich zum Reaktionsstart, k – kontinuierlich durch Spritzenpumpe)

Wird eine Reaktion bspw. ohne den Einsatz eines Katalysators durchgeführt, so wird der Wert in der Probenbezeichnung Null gesetzt. Das genannte Beispiel 9-45-47,5-6x-0,25-2-1.St-s weist folgende Prozessbedingungen auf. Es erfolgt eine Bleichung binnen neun Stunden Reaktionsdauer in 45 % Schwefelsäure mit 47,5 mL Wasserstoffperoxid im sechsfachen Masseverhältnis Schwefelsäure zu Wachs. Die eingesetzte Katalysatormenge beträgt 0,25 mmol. Nach Beendigung der Vorbleichung mit Wasserstoffperoxid ist der Rührer abzustellen und der Reaktor bei einer Temperatur von 110 °C, für eine Dauer von zwei Stunden, zu halten, bevor mit der Zugabe von Natriumdichromat (Menge der ersten Stufe) begonnen wird. Eine semikontinuierliche Zugabe des Wasserstoffperoxids wird im Beispiel verwendet.

3.2.2 Parametervariation ohne Katalysator

Zu Beginn der Untersuchungen findet eine Variation der Menge an Wasserstoffperoxid statt. Rohmontanwachs (25 g) sowie Schwefelsäure (150 g, 45 %) werden vorgelegt und auf 110 °C erhitzt. Die Reaktionszeit startet, wenn der erste Tropfen Wasserstoffperoxid die Reaktionsmischung erreicht. Zwei Stunden vor dem Ende der Reaktion ist das Oxidationsmittel vollständig zugegeben. Die Zugabe des Wasserstoffperoxids erfolgt in fünf Etappen (semikontinuierlich), welche der Zutropfzeit (Reaktionszeit minus zwei Stunden) anzupassen sind. Der Tropftrichter ist

so einzustellen, dass ein Tropfen alle zwei Sekunden entsteht. Dadurch wird ein zu starkes Quellen der Reaktionsmischung unterbunden. Das Volumen des Oxidationsmittels wird von 15 bis 50 mL in Schritten von 2,5 mL variiert. Weiterhin wurden zwei Versuche mit 0 bzw. 120 mL Wasserstoffperoxid durchgeführt. Nach beendeter Reaktion ist das Gemisch, bis zur Neutralität des Waschwassers, mit Wasser (3- 4 Mal, 200 mL) zu waschen. Es schließt sich eine Trocknung für 12 Stunden bei 70 °C an. Das erhaltene Wachs wird in einer Petrischale aufgeschmolzen, um die Farben der Produkte zu vergleichen. Eine beispielhafte Probenbezeichnung dieser Messreihe lautet:

9-45-15-6x-0-0-0-s

In gleicher Weise sind die weiteren Parameter des Systems untersucht worden. Dazu dienen fünf Messreihen mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen. Die Säurekonzentration wird von 39 bis 51 % in Abständen von jeweils 3 % variiert. Innerhalb dieser fünf Messreihen sind 10 Untersuchungen für Reaktionszeiten von 6 bis 15 h, in Abständen von einer Stunde, durchgeführt worden.

Das System 9-45-35-6x-0-0-0-s kann nach Auswertung der Säurezahlen, der vorliegenden Farbe sowie der Kosten, als Standardsystem für die Bleichung mit Wasserstoffperoxid zugrunde gelegt werden.

Nach Fixierung der ersten drei Prozessparameter sollte ebenfalls untersucht werden, ob eine Verringerung des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure- und Wachsmenge gleiche Resultate liefert. Als Grundlage dienen die technischen Prozessparameter der Bleichung mit Natriumdichromat, welche sich von den ermittelten Parametern der Wasserstoffperoxidbleichung unterscheiden. Das großtechnisch angewandte Verfahren nutzt ein anderes Verhältnis von Schwefelsäure- zu Wachsmenge und soll in den Vergleich einbezogen werden. Aufgrund der Vorgabe der Laborbedingungen des Kooperationspartners und im Zuge der Vergleichbarkeit sämtlicher Ergebnisse ist die Einwaage von Rohmontanwachs ebenfalls angepasst wurden.

Es soll untersucht werden, ob die bei der NDC- Bleichung genutzten Parameter ebenfalls bei der Wasserstoffperoxidbleichung/ -oxidation anwendbar sind. Die beiden durchgeführten Reaktionen sind in Tab. 3.4 dargestellt. Die Parameter der großtechnischen Anwendung werden durch SK (**S**äure**k**onzentration) und T unkenntlich gemacht.

Tab. 3.4 Vergleich der Prozessparameter

Probenbezeichnung
9-SK-46,5-Tx-0-0-0-s
9-45-46,5-6x-0-0-0-s

3.2.3 Nachbleichung mit Natriumdichromat

Die Erzeugung eines Säurewachses wird, im derzeitigen genutzten Verfahren, über mehrere Stufen realisiert. Eine Nachbleichung mit Natriumdichromat, der mit Wasserstoffperoxid vorgebleichten Produkte, soll als nächstes untersucht werden. Das zweistufige Verfahren soll auf Grundlage der bisher erhaltenen optimalen Prozessparameter durchgeführt werden. Dazu dienen die beiden Systeme der Wasserstoffperoxidbleichung:

9-SK-46,5-Tx-0-0-0-s

9-45-46,5-6x-0-0-0-s

Diesen Systemen sollen sowohl eine, an die Bezeichnung für das großtechnische Verfahren angelehnte, aggressive 1. Stufe (großes Volumen gesättigte NDC- Lösung, 1.St) sowie eine milde 2. Stufen (geringeres Volumen gesättigte NDC- Lösung, 2.St) angeschlossen werden. Als Referenz dienen Proben, welche eine doppelte Bleichung mit Natriumdichromat (1.St und 2.St) erfuhren (20 g Wachs; 120 °C; T-fache Menge Schwefelsäure). Die Bleichung mit Wasserstoffperoxid erfolgt analog der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Methode. Der Rührer ist nach Ablauf der Reaktionszeit abzuschalten und die Haltezeit (Zeit zwischen dem Ende der Wasserstoffperoxidbleichung und dem Beginn der Natriumdichromatbleichung) abzuwarten. Die Haltezeit wird von 2 bis 12 Stunden variiert. Mit erneutem Anstellen des Rührers startet die Zugabe des NDC. Innerhalb von zwei Stunden ist die

komplette Menge an NDC zuzugeben und eine Stunde im Anschluss nachzurühren. Die Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure (3 Mal; 42 %; 150 mL) bis zur Entfernung des „Grünstiches“ behandelt. Danach wird mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) bis zur pH- Neutralität des Waschwassers gewaschen.

3.2.4 Parametervariation mit Katalysator

Durch umfangreiche Vorversuche konnte ein Katalysatorsystem gefunden werden, welches begünstigend auf die Farbe der Produkte und die Oxidation der enthaltenen Alkohole wirkt. Als Katalysator wird 12- Wolframatophosphorsäure (1,44 g; 0,5 mmol) verwendet. Dieser Katalysator wird den beiden grundlegenden Systemen (Wachs [33 g] und Schwefelsäure [T- oder 6 fache Menge]) nach dem Erhitzen der Reaktionslösung, jedoch vor Zugabe des Wasserstoffperoxids, zugesetzt. Die Probenbezeichnungen lauten wie folgt:

9-SK-46,5-**Tx**-0,5-0-0-s

9-45-46,5-**6x**-0,5-0-0-s

Die erhaltenen Produkte wurden mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) bis zur pH- Neutralität gewaschen.

Zu Beginn erfolgte eine Variation der Reaktionszeit der beiden grundlegenden Systeme, indem im Abstand einer Stunde die Reaktionszeiten von sechs bis 12 Stunden verändert werden. Die Verwendung des günstigeren Verhältnisses Schwefelsäure- zu Wachsmenge (**Tx**) liefert das bessere Ergebnis, weshalb ab diesem Zeitpunkt keine weiteren Reaktionen mit der sechsfachen Menge an Schwefelsäure durchgeführt werden.

Nachfolgend wird als zweiter Parameter die Schwefelsäurekonzentration bei der Bleichung mit Katalysator variiert. Die Konzentration der Säure wurde von 35 bis 55 % im Abstand von 2 % variiert.

Im Anschluss erfolgt die Variation der Wasserstoffperoxidmenge. Das Volumen des Oxidationsmittels wurde von 30 bis 52,5 mL in Abständen von 2,5 mL untersucht.

Abschließend wurde die Menge des eingesetzten Katalysators verändert. Diese Menge wurde von 0,01 über 0,05; 0,25; 0,5 bis 1 mmol variiert. Das resultierende System trägt folgende Probenbezeichnung:

9-49-47,5-Tx-0,25-0-0-s.

Alle erhaltenen Wachsproben werden mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) bis zur pH-Neutralität gewaschen und im Anschluss 12 Stunden bei 70 °C getrocknet. Das erhaltene Produkt wird in Petrischalen geschmolzen.

Die optimierten Prozessparameter einer Bleichung/ Oxidation von Rohmontanwachs mit Wasserstoffperoxid unter Zuhilfenahme eines Katalysators wurden ermittelt. Folgend soll untersucht werden, ob die Reaktion reproduzierbare Ergebnisse liefert. Für diese Untersuchung wurde die Reaktion unter optimierten Bedingungen weitere vier Male durchgeführt, der Standardwaschprozedur unterzogen und für 12 Stunden bei 70 °C getrocknet.

Die erhaltenen Produkte 9-49-47,5-0,25-Tx-0-0-s und 9-49-47,5-0,5-Tx-0-0-s werden, nachdem sie gewaschen, erschmolzen und analysiert sind, der Standard NDC- Bleichung unterzogen. Die Proben sind mit verdünnter Schwefelsäure (3 Mal, 42 %; 150 mL) bis zur Entfernung des „Grünstiches“ zu behandeln. Danach wird mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) bis zur pH- Neutralität gewaschen und für 12 Stunden bei 70 °C getrocknet. Die Proben werden erneut erschmolzen.

3.2.5 Reaktionstechnische Optimierung

Die Zugabe des Wasserstoffperoxids erfolgte bisher semikontinuierlich durch einen Tropftrichter. Dieser wird nun durch eine Spritzenpumpe der Firma B. Braun Melsungen ersetzt, um eine kontinuierlichere Zugabe zu ermöglichen. Die Pumpe bietet die Möglichkeit 0,166 bis 0,25 mL der Flüssigkeit in der Spritze pro Stoß zu dosieren und diese Dosierung alle zwei oder drei min vorzunehmen.

Im Gegensatz dazu wird auch die Möglichkeit der Zugabe der gesamten Menge Wasserstoffperoxid in den ersten zwei Minuten untersucht. Eine Verwendung des

gesamten Wasserstoffperoxids zu Beginn hatte zur Folge, dass die Menge an eingesetztem Wachs reduziert werden musste. Rohmontanwachs (20 g) und Katalysator (0,72 g; 0,25 mmol) werden auf 110 °C erhitzt und Schwefelsäure (X-fache Menge) unter Rühren hinzugegeben. Die Lösung wird auf die Reaktionstemperatur von 110 °C erhitzt. Wasserstoffperoxid wird zugegeben, je nach Art der Zugabe (Tropftrichter; Spritzenpumpe oder Einwegspritze). Nach neun Stunden wird die Reaktion gestoppt. Das Wachs wird mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) neutral gewaschen, bei 70 °C für 12 Stunden getrocknet und im Anschluss erschmolzen.

Anhand der Beobachtungen und der Ergebnisse des diskontinuierlichen Versuchs wird untersucht, ob kürzere Reaktionszeiten möglich sind. Die Reaktionszeiten werden von einer bis vier Stunden mit jeweils einer Stunde Abstand variiert. Auch wird untersucht ob eine einstündige Reaktion ohne Katalysator möglich ist.

Zur Untersuchung ob ein Überschuss an Wasserstoffperoxid binnen der ersten Stunde vorliegt, wird dessen Menge in einer weiteren Messreihe variiert. Dazu wird Wachs (20 g) und Katalysator (0,72 g; 0,25 mmol) auf 110 °C erhitzt. Schwefelsäure (X- fache Menge; 80 °C) zugegeben und die gesamte Reaktionsmischung auf 110 °C erhitzt. Zu Beginn der einstündigen Reaktionen ist Wasserstoffperoxid (10- 25 mL in Abständen von 5 mL) zuzugeben. Das Produkt wird mit Wasser (3- 4 Mal, 200 mL) bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 70 °C für 12 Stunden und das erhaltene Produkt wird im Anschluss aufgeschmolzen.

3.2.6 Katalysatormodifizierungen

Nach der Anpassung der reaktionstechnischen Parameter soll das Katalysatorsystem als Gegenstand weiterer Untersuchungen dienen. In Tab. 3.5 sind alle verwendeten Katalysatoren aufgeführt.

Tab. 3.5 untersuchte Katalysatorsysteme

Katalysator
$H_3PW_{12}O_{40}$
$CS_1H_2PW_{12}O_{40}$
$CS_{1,5}H_{1,5}PW_{12}O_{40}$
$CS_2H_1PW_{12}O_{40}$
$CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$
$CS_3PW_{12}O_{40}$
$H_4PMo_{11}VO_{40}$
$H_4SiMo_{12}O_{40}$
$H_3PMo_{12}O_{40}$

Bei allen Untersuchungen ist Wachs (20 g) und der jeweilige Katalysator (0,25 mmol) auf 110 °C zu erhitzen. Schwefelsäure (X- fache Menge; 80 °C) wird zugegeben und die gesamte Reaktionsmischung auf 110 °C erhitzt. Zu Beginn der einstündigen Reaktionen wird Wasserstoffperoxid (25 mL) zugegeben. Das erhaltene Produkt ist mit Wasser (3- 4 Mal, 200 mL) bis zur pH- Neutralität zu waschen, bei 70 °C für 12 Stunden zu trocknen und im Anschluss aufzuschmelzen.

3.2.7 in- situ Chromatnachbleichung

Zum Abschluss der Untersuchungen soll der Wasserstoffperoxidbleichung eine in-situ Chromatbleichung, ohne zwischengelagerten Waschschrift, angeschlossen werden. Dazu wird eine radikale (viel NDC; 1.St) sowie eine schonende (wenig NDC; 2.St) Methode der Nachbleichung gewählt. Die Bleichung mit Wasserstoffperoxid erfolgt analog der in Kap. 3.2.5 beschriebenen Methode. Der Rührer wird nach Ablauf der Reaktionszeit abgeschaltet. Die Haltezeit wird zwischen 2 und 15 Stunden variiert. Der Rührer wird erneut aktiviert und NDC zugegeben. Die komplette Zugabe der Menge an NDC erfolgt innerhalb von zwei Stunden und eine Stunde ist im Anschluss nachzurühren. Das Waschen der Probe erfolgt mit verdünnter Schwefelsäure (3- 6 Mal; 42 %; 150 mL) bis zur optischen Entfernung des „Grünstiches“. Danach wird mit Wasser (3- 4 Mal; 200 mL) bis zur pH- Neutralität gewaschen und bei 70 °C für 12 Stunden getrocknet. Die Proben werden im Anschluss aufgeschmolzen.

3.3 Analytischer Teil

3.3.1 Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl erfolgt nach der DGF Vorschrift von 1957 [4].

Verwendete Geräte:

- Erlenmeyerkolben (300 mL; NS 29),
- Rückflusskühler (NS 29; 20 cm),
- Magnetrührer (IKA[®] Werke; IKAMAG[®] RCT basic),
- Bürette (25 mL),
- Messzylinder (25 mL; 50 mL).

Verwendete Chemikalien:

- Xylol
- Ethanol
- Ethanolische Kalilauge; 0,5n; Titer = 1,001
- Phenolphthalein Lösung; 1% in Ethanol.

Wachs (Richtwert etwa 2 g) wird in den Erlenmeyerkolben eingewogen. Xylol (40 mL) und Teflonspäne (gegen Siedeverzug) werden hinzugegeben. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und mit Ethanol (20 mL) versetzt. Es werden 10 Tropfen Phenolphthalein zugesetzt und heiß mit ethanolischer Kalilauge bis zum Umschlagpunkt (farblos → violett) titriert.

Bei dunklen Rohmontanwachsen besteht die Möglichkeit, die Einwaage des Wachses auf 1g zu reduzieren und 60 mL Xylol zu verwenden, um den Umschlagpunkt besser erkennen zu können.

Die Säurezahl ist gemäß Gleichung 3.1 zu berechnen.

$$SZ = \frac{(a-b) \cdot 28,05 \cdot f}{E} \quad [SZ] = \text{mg KOH/g Wachs} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

SZ = Säurezahl; a = Verbrauch an KOH; b = Verbrauch an KOH f. Blindprobe (Xylol ohne Wachs), f = Titer der Kalilauge; E = Einwaage

3.3.2 Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP- OES)

Zur Probenvorbereitung dient ein mikrowellenunterstützter Druckaufschluss. Dazu wird ein Gerät der Firma PerkinElmer vom Typ Multiwave 3000 verwendet. Das Aufschlussgefäß hat die Bezeichnung XF 100 und ist aus dem Material PTFA- TFM. Es besitzt ein Volumen von 100 ml und kann mit einem Arbeitsdruck von 60 bar betrieben werden.

Die Aufnahme der Atomemissionsspektren erfolgt nach DIN EN ISO 11885 (E 22) bzw. DIN EN ISO 17294- 2 mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer vom Typ Optima 2000. Eingetragen wird die flüssige Probe in das ICP mittels pneumatischer Zerstäubung (Crossflowzerstäuber mit Scottkammer), wobei die Probenlösung mit Hilfe des Zerstäubergasstromes (Argon) in ein Gas- Flüssig- Aerosol überführt wird. Im ICP wird die Probe verdampft, atomisiert bzw. ionisiert und zur Lichtemission angeregt. Das emittierte Licht wird in einer geeigneten Optik (Monochromator und Echelleoptik) spektral zerlegt und anschließend detektiert.

3.3.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Zur Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren und zum Vergleich von Wachsproben kann die Infrarotspektroskopie herangezogen werden. Dabei werden Festkörperspektren mit einem FT- IR Spektrometer der Firma Thermo Scientific vom Typ Nicolet 6700 aufgenommen. Alle Katalysatoren (1 mg) werden mit KBr (300 mg) gemahlen und in einem speziellen Presswerkzeug verpresst (10 t, 15 s). Die Presslinge werden mit 32 Scans vermessen. Zur Analyse der Wachsproben wird Wachs (10 mg) mit KBr (500 mg) gemahlen, verpresst (10 t, 15 s) und ebenfalls mit 32 Scans vermessen.

3.3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenstrukturanalysen werden mit einem Gerät der Firma Bruker vom Typ D8 Advanced X- Ray Diffractometer durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Cu-K_α Strahlenquelle (Wellenlänge $\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 1,5418 \text{ nm}$), einem Göbelspiegel sowie einem positionssensitiven Lynxeyedetektor ausgestattet. Alle durchgeführten Messungen werden in einem Winkelbereich von 5 bis 80 °2 θ mit einer Schrittweite von 0,013 °2 θ und einer Messzeit von 0,5 s pro Winkellage durchgeführt. Die zu untersuchenden Katalysatoren werden mit einem Mörser und Pistill zu einem Pulver gemahlen. Das Pulver wird plan, mittels einer Glasplatte, auf die gerätespezifischen Probenträger gestrichen. Nimmt der doppelte Gangunterschied (δ) zweier im gleichen Winkel auf parallele Ebenen treffenden Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge an (Gl. 3.2), so kann über eine Winkelbeziehung ein Zusammenhang zwischen dem Gangunterschied, dem Gitterebenenabstand (d) und dem Bragg- oder Glanzwinkel (Θ) hergestellt werden (Gl. 3.3).

$$2 \cdot \delta = n \cdot \lambda \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$\delta = d \cdot \sin(\Theta) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Setzt man Gleichung 3.3 in Gleichung 3.2 ein, so erhält man die Braggsche Gleichung Gl. 3.4.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\Theta) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Es entstehen stoffspezifische Beugungsmuster deren Phasenanalyse mit Hilfe der im Messprogramm hinterlegten Datenbank Bruker Diffrac Plus Eva durchgeführt werden kann.

3.3.5 Stickstofftieftemperaturadsorption

Die Stickstofftieftemperaturadsorptionen wurden mit einer SORPTOMATIC 1990 TURBO der Firma ThermoFinnigan durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden im Rahmen der Probenvorbereitung 24 Stunden bei 120 °C unter Hochvakuum ($p < 10^{-5}$ bar) evakuiert und anschließend über den Bereich der Relativdrücke p/p_0 von 0 bis 1 die Adsorptions- und Desorptionsisothermen aufgenommen.

Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Materialien können dabei aus dem linearen Teil der *B.E.T.- Gleichung* (Brunauer; Emmett; Teller) und einem Bereich der Relativdrücke p/p_0 von 0,05 bis 0,25 der Adsorptionsisotherme bestimmt werden [69]. Für die Fläche eines adsorbierten Stickstoffmoleküls wird ein Wert von 0,162 nm² angenommen. Das Gesamtporenvolumen ist zugänglich über die adsorbierte Gasmenge bei einem Relativdruck p/p_0 von 0,9958 unter der Annahme, dass alle zugänglichen Poren mit kondensiertem Stickstoff gefüllt sind.

Die Porengrößenverteilungen werden aus der Adsorptions- und Desorptionsisotherme nach der *B.J.H.- Methode* (Barrett; Joyner; Halenda) [70], unter der Annahme des Porenmodells für zylindrische Poren berechnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Parametervariation ohne Katalysatorzusatz

Zu Beginn der Arbeiten, im Zuge der oxidativen Wachsbleichung, sollte das Bleichungssystem mit Wasserstoffperoxid ohne die Zuhilfenahme eines Katalysators untersucht werden. Die wesentlichen Parameter des Systems sind:

- Temperatur,
- Verweilzeit,
- Anfangssäurekonzentration und
- Wasserstoffperoxidmenge.

In zahlreichen Vorversuchen wurden die Startbedingungen, von denen die Variation der oben genannten Parameter ausgeht ermittelt. So wird die Temperatur auf einen Wert von 110 °C festgesetzt und nicht mehr verändert. Es wurde festgestellt, dass die Bleichtemperatur über der Schmelztemperatur von Rohmontanwachs liegen muss. Bei 110 °C herrscht makroskopisch eine sehr gute Durchmischung des Reaktors, ohne dass eine Zersetzung von Wachs beobachtet werden kann. Für die erste Untersuchungsreihe wird, ebenfalls anhand der Vorversuche, die Reaktionszeit des Batchversuches auf neun Stunden und dessen Anfangssäurekonzentration auf 45 % festgelegt.

4.1.1 Variation der Wasserstoffperoxidmenge

Es wird erwartet, dass mit steigender Oxidationsmittelmenge qualitativ hochwertigere Produkte, gekennzeichnet durch gestiegene Säurezahlen und eine optische Aufhellung bzw. Farbveränderung, erhalten werden können. Durch eine Erhöhung der Menge des Oxidationsmittels, können innerhalb einer bestimmten Zeit mehr Alkohole sowie Dunkelstoffe (bspw. Humin- oder Farbstoffe) oxidiert werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen (vgl. Abb. 4.1) zeigen, dass der erwartete Verlauf der Säurezahlen, bei einer Erhöhung der Stoffmenge des Oxidationsmittels, beobachtet werden kann. Das Ausgangswachs (RMW) weist eine Säurezahl von 24,4

mg KOH/ g Wachs auf. Die bestimmten Säurezahlen der Proben liegen alle in einem Bereich von 35 bis 70 mg KOH/ g Wachs. Das Ergebnis des Versuchs mit 120 mL Oxidationsmittel stellt den Grenzwert der Säurezahlen dieser Messreihe dar. Eine weitere Erhöhung der Menge des Oxidationsmittels in der Standardapparatur ist durch deren Volumenbegrenzung nicht möglich. Die nicht lineare Kurvenanpassung einer Wachstumsfunktion zeigt den nahezu linearen Verlauf zwischen 15 und 50 mL Wasserstoffperoxidzugabe sowie die Annäherung an ein Maximum, bei der Verwendung von 120 mL Oxidationsmittel.

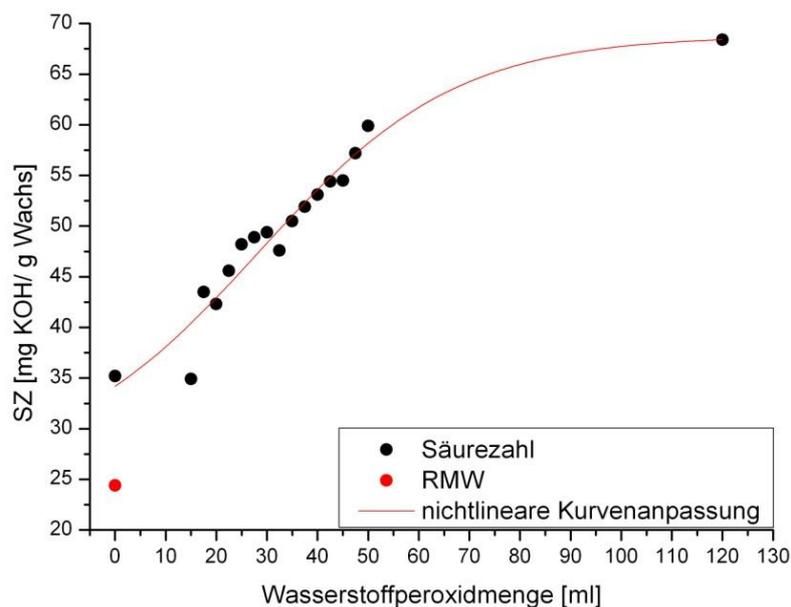
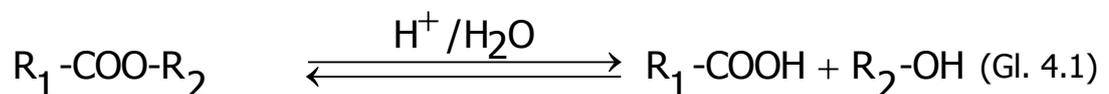


Abb. 4.1 Säurezahlverlauf bei Wasserstoffperoxidmengenvariation

Der erste Messwert dieser Probenreihe wurde, ohne den Zusatz von Wasserstoffperoxid, durch die Vermischung von Schwefelsäure und Wachs über eine Zeit von 9 Stunden in 45%iger Schwefelsäure erhalten. Die Säurezahl konnte dadurch um 10 mg KOH/ g Wachs erhöht werden. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Ester, Alkohol und Säure ein (vgl. Gl. 4.1). Auch durch das Reaktionsmedium (45 %ige Schwefelsäure) verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf die Seite der Produkte und ein Säurezahlanstieg kann beobachtet werden. Wird, wie in diesem Fall, kein Alkohol oxidiert und damit aus dem Gleichgewicht entfernt, erfolgt keine weitere Esterhydrolyse.



Durch den Zusatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel kann der Alkohol aus dem Gleichgewicht entfernt werden, was zur weiteren Steigerung der Säurezahlen führt. Ein Zusatz von 15 ml Wasserstoffperoxid führt ebenfalls, wie die Untersuchung ohne Zugabe von Oxidationsmittel, zu einer Säurezahl von etwa 35 mg KOH/ g Wachs (vgl. Tab. 4.1). Es findet eine Farbveränderung der Probe von Schwarz zu Braun statt. Es kann geschlussfolgert werden, dass zu Beginn des Oxidationsprozesses erst farbgebende Substanzen wie Humin- bzw. Farbstoffe oxidiert werden, und erst unter Zusatz von weiterem Oxidationsmittel können die im Gleichgewicht vorliegenden Alkohole oxidiert werden. Im Fall von 50 mL Wasserstoffperoxid, als Bleichmittel, wird die Säurezahl auf das Zweieinhalbfache (um 35,5 auf 59,9 mg KOH/ g Wachs) gesteigert.

Wird die Differenz der Säurezahlen von Rohmontanwachs (SZ = 24,4 mg KOH/ g Wachs) und WARADUR[®] S (SZ = 139 mg KOH/ g Wachs) als ein Umsatz von 100 % definiert, so kann mit 50 mL Wasserstoff bereits ein Umsatz von 31 % bezogen auf das Referenzprodukt erzielt werden.

Tab. 4.1 Ergebnisse der Variation der Wasserstoffperoxidmenge

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
0	RMW	Schwarz	24,4	Ja
1	9-45- 0 -6x-0-0-0-s	Schwarz	35,2	Ja
2	9-45- 15,0 -6x-0-0-0-s	Rotbraun	34,9	Ja
3	9-45- 17,5 -6x-0-0-0-s	Rotbraun	43,5	Ja
4	9-45- 20,0 -6x-0-0-0-s	Schwarz	42,3	Nein
5	9-45- 22,5 -6x-0-0-0-s	Rot	45,6	Ja
6	9-45- 25,0 -6x-0-0-0-s	Orange	48,2	Ja
7	9-45- 27,5 -6x-0-0-0-s	Rotbraun	48,9	Ja
8	9-45- 30,0 -6x-0-0-0-s	Orange	49,4	Nein
9	9-45- 32,5 -6x-0-0-0-s	Orange	47,6	Ja
10	9-45- 35,0 -6x-0-0-0-s	Orange	50,5	Ja
11	9-45- 37,5 -6x-0-0-0-s	Orange	51,9	Nein
12	9-45- 40,0 -6x-0-0-0-s	Orange	53,1	Ja
13	9-45- 42,5 -6x-0-0-0-s	Orange	54,4	Ja
14	9-45- 45,0 -6x-0-0-0-s	Orange	54,5	Ja
15	9-45- 47,5 -6x-0-0-0-s	Orange	57,2	Nein
16	9-45- 50,0 -6x-0-0-0-s	Orange	59,9	Ja
17	9-45- 120,0 -6x-0-0-0-s	Orange	68,4	Nein

Mit Ausnahme einiger Proben (Nr. 3, 7, 10, 14 und 17) weisen alle Produkte dem Rohmontanwachs (vgl. Abb. 4.3) adäquate Inhomogenitäten beim Erstarren auf. Das Referenzprodukt WARADUR[®] S besitzt diese Inhomogenitäten nicht. Eine Erklärung für den Ursprung dieser Unregelmäßigkeiten, welche beim Erstarren an der Phasengrenzfläche (Wachs/ Luft) entstehen, geben Fischer und Presting[24]. Sie beschreiben, dass Wachse unter allen Umständen kristalline Substanzen sind (vgl. Abb. 4.2). Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, können die kristallinen Bestandteile leicht röntgenographisch nachgewiesen werden. Dabei können lediglich leichte Intensitätsabweichungen einzelner Reflexe zwischen gebleichten Wachsproben und dem Ausgangsprodukt beobachtet werden, woraus geschlussfolgert werden kann, dass die genuinen Wachsstrukturen durch die Bleichung nicht zerstört werden. Eine Zuordnung der Reflexe mittels der im Gerät hinterlegten Datenbank ergab keine Übereinstimmungen. Jedes Wachs weist bei der Betrachtung im Lichtmikroskop solche Inhomogenitäten bzw. Wachstumsgebilde von Paraffinen auf. Keine dieser Formen gehorcht den Gesetzen der Kristallographie. Das Fehlen der kristallographisch beschreibbaren Formen ist dabei nicht zufällig, sondern typisch für das Vorliegen des Wachszustandes [24].

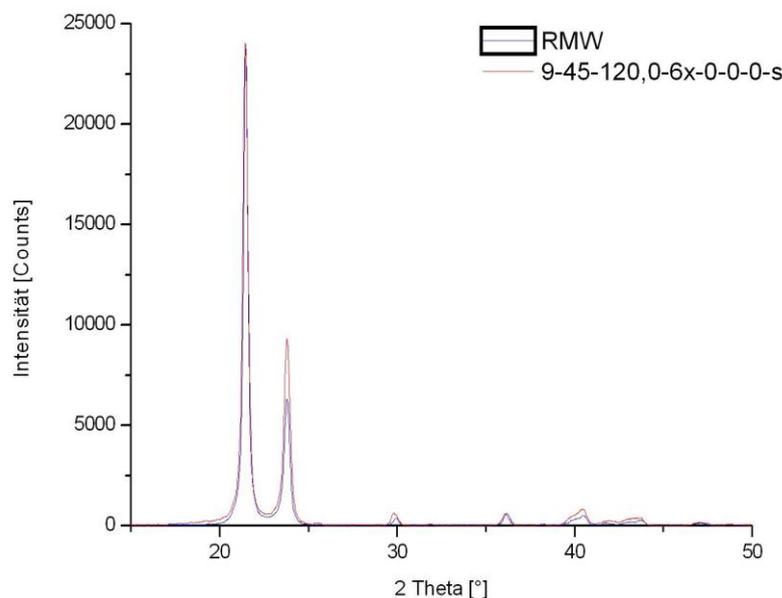


Abb. 4.2 Vergleich der XRD-Spektren von Rohmontanwachs und 9-45-120-6x-0-0-0-s

Es sei aber erwähnt, dass die Grenzfläche (Wachs/ Luft) stets zu Beginn des Übergangs vom flüssigen in den festen Zustand erstarren, wodurch es hier vorrangig zu einer Ausbildung solcher Gebilde kommen kann.

In den Vorversuchen konnten Anhaltspunkte dafür gefunden werden, dass vorhandene Schwefelverbindungen für die Ausbildung der makroskopisch sichtbaren Muster verantwortlich sind. Ein Indiz hierfür ließ sich bei einer Bleichung mit Luftsauerstoff finden. Wird Luft durch die Reaktionsmischung gesaugt und die Vakuumpumpe mit einer vorgeschalteten, mit Wasser gefüllten Waschflasche geschützt, erfolgte in diesem Waschwasser ein positiver Schwefelnachweis, wobei das erhaltene Wachs ohne die makroskopische Ausbildung der Inhomogenitäten erhalten wurde. Durch diese makroskopisch sichtbaren Wachstumsstrukturen resultieren teilweise irritierende Aufhellungen an der Grenzfläche.

Die gebleichten Wachsproben verhalten sich, mit Ausnahme der teilweisen Abstinenz der Unregelmäßigkeiten an der Phasengrenzfläche, wie der Ausgangsstoff. Sie zerspringen beispielsweise ebenfalls mit muschelartigem Bruch und sind unter leichtem Druck polierbar. Der genuine Wachscharakter bleibt damit auch nach der Bleichung erhalten.

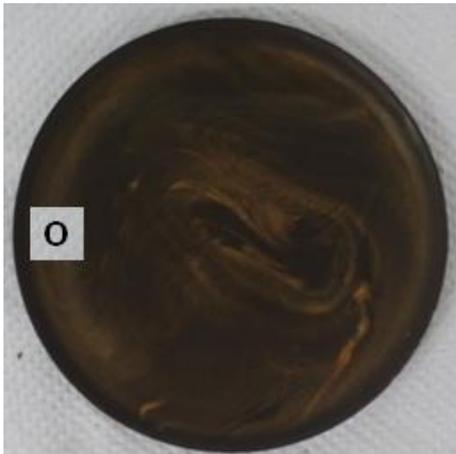


Abb. 4.3 Rohmontanwachs

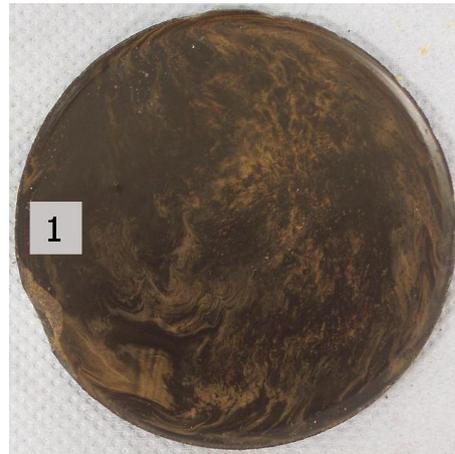
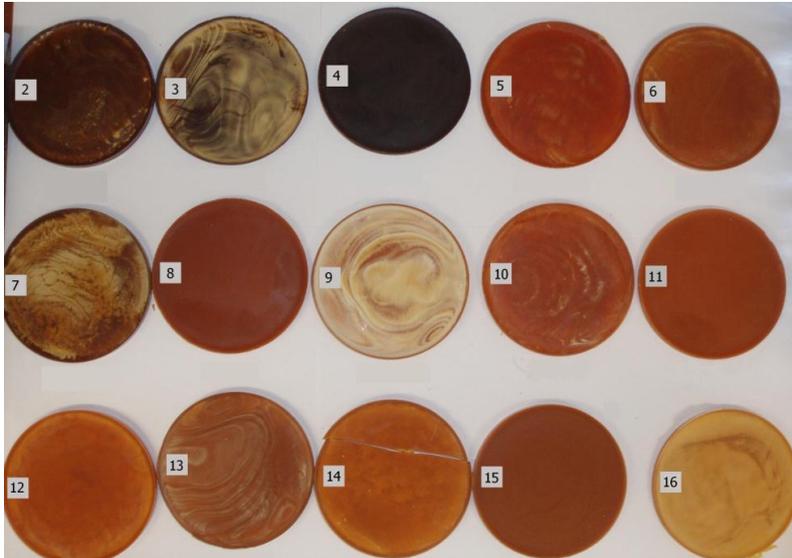


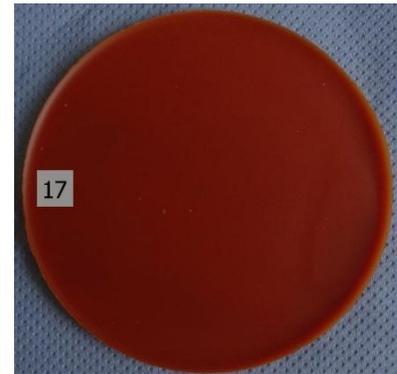
Abb. 4.4 Rohmontanwachs mit H_2SO_4 behandelt ohne H_2O_2

Vergleicht man die beiden Abbildungen Abb. 4.3 und Abb. 4.4 wird deutlich, dass trotz des Anstiegs der Säurezahlen und der Beibehaltung des genuine Wachscharakters keine optische Aufhellung beobachtet werden kann. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Oxidation nach erfolgter saurer Esterhydrolyse und Bleichung separat voneinander nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen, auch wenn diese im Folgenden häufig gemeinsam genannt werden. Wie bereits in Tab. 4.1 zusammengefasst, vereinheitlichen sich die Farben der Wachsproben ab einer Menge von 30 mL Wasserstoffperoxid.

Alle erhaltenen Proben weisen ab dieser Menge an zugesetztem Oxidationsmittel eine orange Farbe auf. Die Wachsproben der Bleich und Oxidationsprozesse sind Abb. 4.5 und Abb. 4.6 dargestellt.



**Abb. 4.5 Ergebnisse Variation Wasserstoffperoxidmenge;
Phasengrenze Wachs/Luft oben**



**Abb. 4.6 Ergebnis mit 120
mL Wasserstoffperoxid**

Der beobachtete Verlauf der Säurezahlen in Abhängigkeit der Wasserstoffperoxidmenge zeigt, dass ein Grenzwert für die Oxidation der Alkohole und daraus resultierend der Säurezahlen mit Wasserstoffperoxid existiert. Da durch die Verwendung von 35 mL Oxidationsmittel eine, im Vergleich zum unbehandelten Rohmontanwachs, Verdopplung der Säurezahl beobachtet werden kann und bereits eine orange Farbe resultiert, wird diese Menge an Oxidationsmittel für alle weiteren Untersuchungen des Kapitels zu Grunde gelegt.

4.1.2 Variation der Säurekonzentration und der Reaktionszeit

Auf Basis der festgelegten Wasserstoffperoxidmenge von 35 mL wurden die Anfangssäurekonzentration und die Reaktionszeit der Wachsbleichung variiert. Ausgehend von 45 %iger Schwefelsäure sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Schwefelsäurekonzentration auf eine Veränderung der Säurezahlen bzw. die optische Aufhellung der Wachsprodukte hat. Dazu wurden fünf Messreihen bei fünf verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen (39 bis 51 %, Inkrement je 3 %) durchgeführt. Gleichzeitig wurde innerhalb jeder Messreihe eine Variation der

Reaktionszeit von sechs bis 15 Stunden durchgeführt. Die Wasserstoffperoxyd Zugabe erfolgte tropfenweise und semikontinuierlich in fünf gleichgroßen Teilmengen über die Versuchszeit verteilt. Dabei wurde die Tropfgeschwindigkeit so gewählt, dass die gesamte Oxidationsmittelmenge bis zwei Stunden vor Versuchsende vollständig zudosiert war.

Tabelle 4.2 zeigt die Variation der Reaktionszeit bei einer Schwefelsäurekonzentration von 39 %.

Tab. 4.2 Ergebnisse der Zeitvariation bei 39 %iger H₂SO₄

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/g Wachs]	Inhomogenitäten
18	6-39 -35-6x-0-0-0-s	Braun	39,5	Ja
19	7-39 -35-6x-0-0-0-s	Rötlich	47,5	Ja
20	8-39 -35-6x-0-0-0-s	Rötlich	50,3	Nein
21	9-39 -35-6x-0-0-0-s	Braun	49	Ja
22	10-39 -35-6x-0-0-0-s	Rötlich	47,6	Ja
23	11-39 -35-6x-0-0-0-s	Rötlich	47,5	Ja
24	12-39 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	49,4	Ja
25	13-39 -35-6x-0-0-0-s	Braun	42	Ja
26	14-39 -35-6x-0-0-0-s	Orange	52,2	Ja
27	15-39 -35-6x-0-0-0-s	Orange	51	Ja

Innerhalb dieser Messreihe kann kein Zusammenhang zwischen der beobachteten Säurezahl und der gewählten Reaktionszeit im Bereich von sechs bis 15 Stunden festgestellt werden. Die Säurezahlen befinden sich im Bereich von 47 bis 52 mg KOH/ g Wachs (Ausnahmen Proben Nr. 18 und 25) und damit im durch Wiederholungsexperimente (vgl. Kap. 4.4.5) ermittelten Toleranzbereich von ± 3 mg KOH/ g Wachs. In der Auftragung der ermittelten Säurezahlen als Funktion der Reaktionszeit (

Abb. 4.7) wird dies ebenfalls deutlich.

Mit Zugabe des Oxidationsmittels zur Reaktorinhalt konnte die Ausbildung eines einphasigen Systems und ein geringe Volumenvergrößerung beobachtet werden. Der Übergang in den einphasigen Zustand kann auch ohne die Zugabe des Oxidationsmittels beobachtet werden, bedingt dann jedoch eine mehrstündige Durchmischung von Wachs und Schwefelsäure bei Reaktionstemperatur. Dabei wird

nach Presting *et. al.* [24] von einer Quellung des Rohmontanwachses in der Schwefelsäure ausgegangen. Möglicherweise reicht die Anfangskonzentration der in dieser Reihe verwendeten Schwefelsäure nicht aus, um eine ausreichende Quellung des Wachses zu ermöglichen, wodurch keine weitere Steigerung der Säurezahlen trotz ansteigender Reaktionszeit möglich ist.

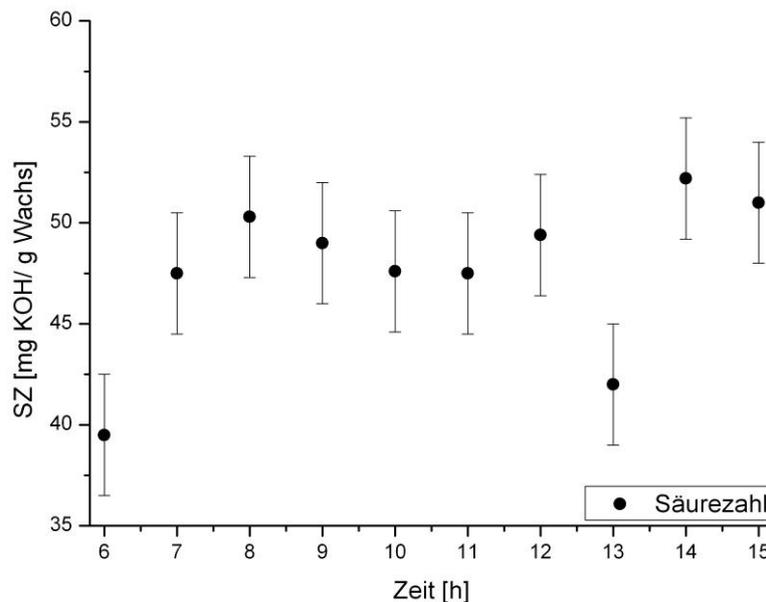


Abb. 4.7 Säurezahlen inkl. Fehlergrenzen bei 39 %iger Schwefelsäure

Alle Proben dieser Reihe (Abb. 4.8) erscheinen im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Abb. 4.3) optisch heller. Innerhalb der Messreihe bleibt nur einmal, trotz mehrfachen Aufschmelzens der Probe, die makroskopische Ausbildung von Inhomogenitäten aus.

Bei einer Reaktionszeit von sechs Stunden kann nur eine leichte optische Aufhellung beobachtet werden. Auch die Steigerung der Säurezahl im Vergleich zum Rohmontanwachs fällt bei dieser Reaktionszeit geringer aus als in den übrigen Ergebnissen der Messreihe. Da Produkte mit oranger Farbe erst nach einer Reaktionszeit von 14 Stunden entstehen, soll von einer weiteren Verwendung 39 %iger Schwefelsäure abgesehen werden.

Im weiteren Verlauf werden höhere Säurekonzentrationen untersucht um zu prüfen, ob dadurch kürzere Reaktionszeiten für die Bleichung sowie die Oxidation der Alkohole realisierbar sind.

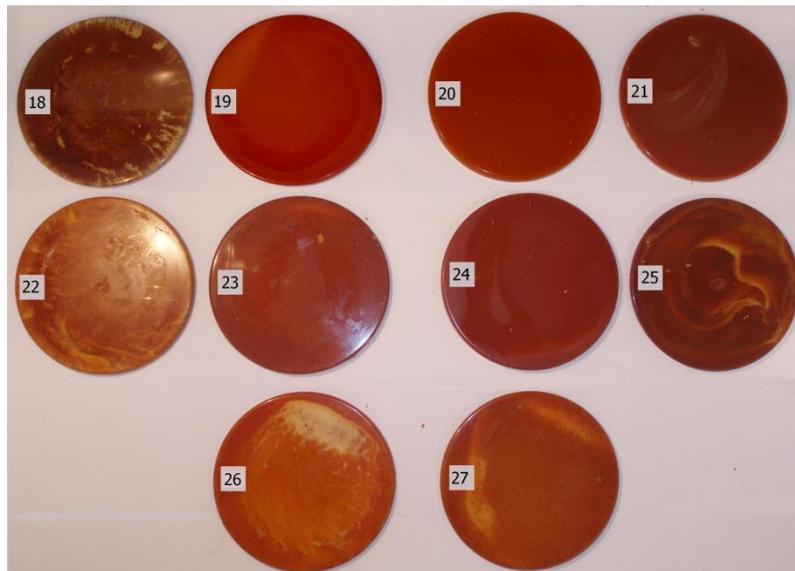


Abb. 4.8 Ergebnisse der Wachsbleichung mit 39 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten

Bei der Aufarbeitung des Probenmaterials werden die Wachsmuster so oft in frischem Wasser erschmolzen bis die Neutralität des Waschwassers gegeben ist. Reste von Schwefelsäure führen beim Trocknen der Wachse, jedoch erheblicher beim Aufschmelzen dieser, zu einer signifikanten Absenkung der Säurezahl und zu einer Farbinstabilität der Probe (vgl. Probe Nr. 25). Dies ist auf die Hygroskopie der Schwefelsäure zurückzuführen. Kondensationen von Alkoholen und Carbonsäuren, sowie die Zerstörung nativer Wachsbestandteile, um Wasser freizusetzen, werden erzwungen. Entstehender Kohlenstoff führt zu einem optischen Nachdunkeln der Proben. Je länger diese Wachse im geschmolzenen Zustand vorliegen, desto dunkler sind deren resultierende Farben. Durch die Verwendung eines anderen Indikatorpapiers (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG; Typ DUOTEST) konnte ein empfindlicherer Nachweis des pH- Werts ermöglicht werden, was zukünftige Fehler, beim Aufarbeiten der Produkte, unterband.

In Tab. 4.3 sind die Ergebnisse der Variation der Reaktionsdauer bei einer Schwefelsäureanfängskonzentration von 42 % dargestellt. Es zeigt sich, dass mit der Erhöhung der Säurekonzentration keine Ergebnisse ohne eine Ausbildung von Inhomogenitäten erhalten werden konnten. Es liegt nahe anzunehmen, dass bei mildereren Säurekonzentrationen ein geringeres Potential besteht, das Ausgangsmaterial von Inhomogenitäten zu befreien.

Tab. 4.3 Zeitvariation bei 42 %iger H₂SO₄

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/g Wachs]	Inhomogenitäten
28	6-42-35-6x-0-0-0-s	Braun	37,3	Ja
29	7-42-35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	40,8	Ja
30	8-42-35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	41,2	Ja
31	9-42-35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	44,3	Ja
32	10-42-35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	44,2	Ja
33	11-42-35-6x-0-0-0-s	Rot	47	Ja
34	12-42-35-6x-0-0-0-s	Rot	46,8	Ja
35	13-42-35-6x-0-0-0-s	Orange	50,3	Ja
36	14-42-35-6x-0-0-0-s	Rot	48,9	Ja
37	15-42-35-6x-0-0-0-s	Rot	47,6	Ja

Im direkten Vergleich mit den Proben der ersten Messreihe ist ein Absinken der Säurezahlen erkennbar. Der Grund für das Absinken der Säurezahlen dieser Versuchsreihe könnte in der Verwendung einer anderen Charge von Rohmontanwachs liegen, trotz gleicher Ausgangssäurezahlen. Mit der Zulieferung einer größeren Menge des Ausgangsmaterials wurde diese Fehlerquelle (beginnend mit dieser Messreihe) eliminiert, da nun stets dieselbe Charge als Edukt verwendet wurde.

Nach einer Reaktionszeit von 13 Stunden (Probe Nr. 35) wurde die höchste Säurezahl innerhalb der Messreihe (> 50 mg KOH/ g Wachs) sowie eine orange Farbe des Produktes erhalten (vgl. Abb. 4.9). Alle anderen Proben der Reihe ähneln sich stark in ihrer braunen Farbe und den Säurezahlen kleiner 50 mg KOH/ g Wachs. Die dunklere (braune) Farbe des sechsständigen Versuchs (Probe 28) kann auf die nicht ausreichende Zeit zur Bleichung zurückgeführt werden und nicht wie oben besprochen auf Fehler beim Waschen.

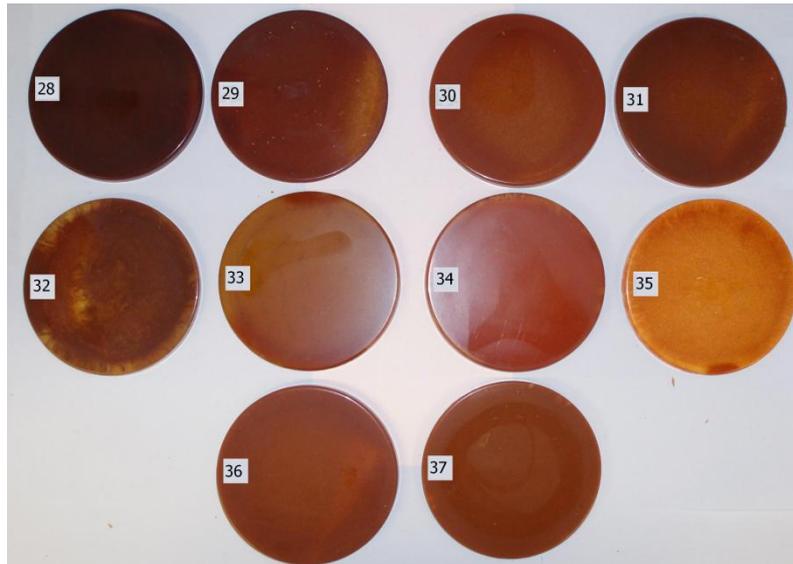


Abb. 4.9 Ergebnisse der Zeitvariation mit 42 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten

Die Ergebnisse der dritten Messreihe, in der die Schwefelsäurekonzentration um weitere 3 % auf 45 % erhöht wurde, sind in Tab. 4.4 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.4 Zeitvariation bei 45 %iger H_2SO_4

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
38	6-45 -35-6x-0-0-0-s	Braun	39,6	Ja
39	7-45 -35-6x-0-0-0-s	Rot	45,3	Ja
40	8-45 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	44,5	Ja
41	9-45 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	43,5	Ja
42	10-45 -35-6x-0-0-0-s	Orange	56,3	Nein
43	11-45 -35-6x-0-0-0-s	Orange - Rot	55,5	Ja
44	12-45 -35-6x-0-0-0-s	Orange	51,7	Ja
45	13-45 -35-6x-0-0-0-s	Braun	48,6	Ja
46	14-45 -35-6x-0-0-0-s	Orange	51,2	Nein
47	15-45 -35-6x-0-0-0-s	Orange	45,7	Ja

Nur zwei der erhaltenen Proben (Nr. 42 und 46) sind frei von makroskopischen Inhomogenitäten. Damit kann bei einer Schwefelsäurekonzentration von 45 % kein deutlicher Trend beobachtet werden, dass die Ausbildung solcher Muster mit steigender Säurekonzentration unterbunden wird. In Abb. 4.10 ist erkennbar, dass ab einer Reaktionszeit von 10 Stunden (Nr. 42 - 47) einheitlich orangefarbene Ergebnisse erhaltenen werden können. Ein konstantes Maximum der optischen Aufhellung zeichnet sich bereits nach 10 Stunden ab. Es werden rötliche bis orange Farben erzielt. Mit steigender Reaktionszeit können nur noch geringfügige hellere

orange Farbtöne erreicht werden. Das Ergebnis der Probe 45 (13 Stunden) besitzt eine braune Farbe. Grund hierfür ist erneut im Wachs verbliebene Schwefelsäure, die nicht vollständig beim Waschen entfernt werden konnte. Aufgrund dieses Ergebnisses wird in darauffolgenden Untersuchungen ein zusätzlicher Waschschrift, nachdem bereits einmal Neutralität des Waschwassers festgestellt wurde, angeschlossen.

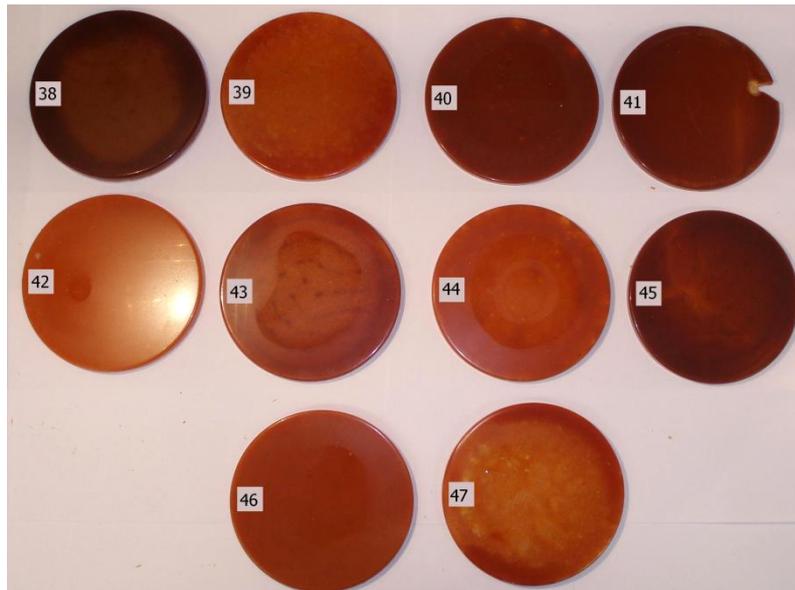


Abb. 4.10 Ergebnisse der Zeitvariation mit 45 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten

Wie in Tab. 4.4 dargestellt, werden vergleichend zu den vorherigen Messreihen höhere maximale Säurezahlen erhalten. Das Maximum wird bei einer Reaktionszeit von 10 bis 12 Stunden (Proben 40- 42) beobachtet. Es werden orangefarbene Proben erhalten, die Säurezahlen oberhalb von 50 mg KOH/ g Wachs aufweisen. Die Ergebnisse bei kürzeren Reaktionszeiten bewegen sich auf einem gleichbleibenden niedrigeren Level bezüglich der Säurezahlen (max. 45 mg KOH/ g Wachs). Proben mit Reaktionszeiten größer 13 Stunden weisen ebenfalls orange Farben auf (Nr. 46 + 47) aber vergleichend mit den Säurezahlen der besten Ergebnisse (Nr. 42 bis 44) steigen die Säurezahlen nicht weiter (Probe 46) bzw. sinken wieder leicht ab (Probe 47). Das bedeutet, dass bereits aufgehellte Produkte durch die dauerhafte Einwirkung (> 13 Stunden) von Schwefelsäure und Temperatur geschädigt werden und nachdunkeln.

Die Probe 42 stellt das Optimum der vierten Messreihe dar. Erneut kann in kürzerer Zeit (10 Stunden) ein optisch helles Produkt mit hoher Säurezahl erzielt werden. Bei

einer Verweilzeit von 6 Stunden (Probe Nr. 38) kann das Oxidationsvermögen des Wasserstoffperoxids jedoch noch nicht ausgeschöpft werden. Festzuhalten bleibt, dass orange Produkte mit hoher Säurezahl erneut binnen einer kürzeren Reaktionszeiten durch die Erhöhung der Anfangssäurekonzentration erhalten werden können.

Durch die Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration um weitere 3 bzw. 6 % (auf 48 bzw. 51 %) wurde daraufhin untersucht, inwieweit sich die Säurezahlen und Reaktionszeiten weiter optimieren lassen. Die Ergebnisse dieser Messreihen sind in Tab. 4.5 und

Tab. 4.6 zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.5 Zeitvariation bei 48 %iger H₂SO₄

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
48	6-48 -35-6x-0-0-0-s	Braun	55,5	Ja
49	7-48 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	47,8	Ja
50	8-48 -35-6x-0-0-0-s	Orange	59,2	Nein
51	9-48 -35-6x-0-0-0-s	Rot	52,8	Ja
52	10-48 -35-6x-0-0-0-s	Orange	58,4	Ja
53	11-48 -35-6x-0-0-0-s	Orange	55,3	Ja
54	12-48 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	52,6	Ja
55	13-48 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	52,8	Ja
56	14-48 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	57,5	Nein
57	15-48 -35-6x-0-0-0-s	Braun	54,8	Nein

Tab. 4.6 Zeitvariation bei 51 %iger H₂SO₄

Nr.	Proben- Bezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
58	6-51 -35-6x-0-0-0-s	Braun	45,8	Ja
59	7-51 -35-6x-0-0-0-s	Rot	51,3	Ja
60	8-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	59,9	Nein
61	9-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	50	Ja
62	10-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	54,4	Ja
63	11-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	63,8	Nein
64	12-51 -35-6x-0-0-0-s	Rotbraun	48	Nein
65	13-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	58,9	Nein
66	14-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	54,6	Nein
67	15-51 -35-6x-0-0-0-s	Orange	61,3	Nein

Die Ergebnisse beider Probenreihen weisen eine deutliche Tendenz hin zur verminderten Ausbildung von makroskopischen Inhomogenitäten auf. In Messreihe 4 befinden sich drei Proben, die sich durch das Fehlen dieser Muster auszeichnen. Die Messreihe mit 51 %iger Schwefelsäure beinhaltet sechs Proben, die sich durch das Fehlen dieser makroskopischen Muster auszeichnen.

Werden die Säurezahlen der Ergebnisse beider Probenreihen betrachtet, zeichnet sich ebenfalls ein Anstieg im Maximalwert mit der Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration ab. Die höchsten Säurezahlen erzielen der achtstündige Versuch (Nr. 50) in der 4. Messreihe (SZ = 59,2 mg KOH/ g Wachs) und der 11-stündige Versuch (Nr. 63) in der 5. Messreihe (63,8 mg KOH/ g Wachs). Wobei sich das Maximum der Säurezahlen innerhalb der Messreihe mit einer Schwefelsäurekonzentration von 48% zwischen acht und 10 Stunden abzeichnet.

Die optisch hellsten Produkte der Probenreihe mit 48 %iger Schwefelsäure befinden sich im Bereich von 10 bis 12 Stunden (vgl. Abb. 4.11). Wird die Reaktionszeit in dieser Messreihe verlängert, so resultieren dunklere Wachsdiskts deren Säurezahlen sinken und Werte von etwa 55 mg KOH/ g Wachs betragen. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration auf 51 % führt nicht dazu, optisch aufgehellte Wachse innerhalb kürzerer Reaktionszeiten zu erzeugen. Jedoch kann beobachtet werden, dass innerhalb dieser höheren Schwefelsäurekonzentration eine Vielzahl einheitlicher Produkte (Nr. 62 - 67, Abb. 4.12) erhalten werden kann. Alle Wachsproben weisen, ab einer Reaktionszeit von acht Stunden, helle orange Farben und Säurezahlen von 55 bis 64 mg KOH/ g Wachs auf.

Die Probe des 12- stündigen Versuchs (Nr. 64) zeigt, dass trotz des optimierten Waschprozesses nicht jede Probe vollständig zur Neutralität gewaschen werden kann und stellt einen Ausreißer der Messreihe dar.

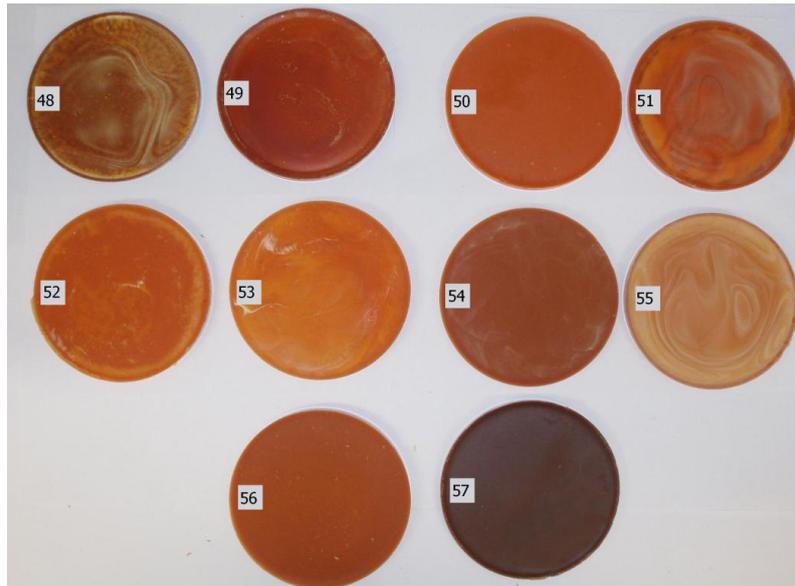


Abb. 4.11 Zeitvariation mit 48 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft oben

Das Maximum der Säurezahlen der Wasserstoffperoxidbleichung ohne Katalysator liegt bei einem Wert von 63,8 mg KOH/g Wachs (Messreihe 5 Probe 63). Bezogen auf das Rohmontanwachs (Tab. 4.1, Nr. 0) steigt die Säurezahl um 40 mg KOH/ g Wachs. Dies entspricht einem Umsatz von 35 % bezogen auf das Referenzprodukt WARADUR® S.

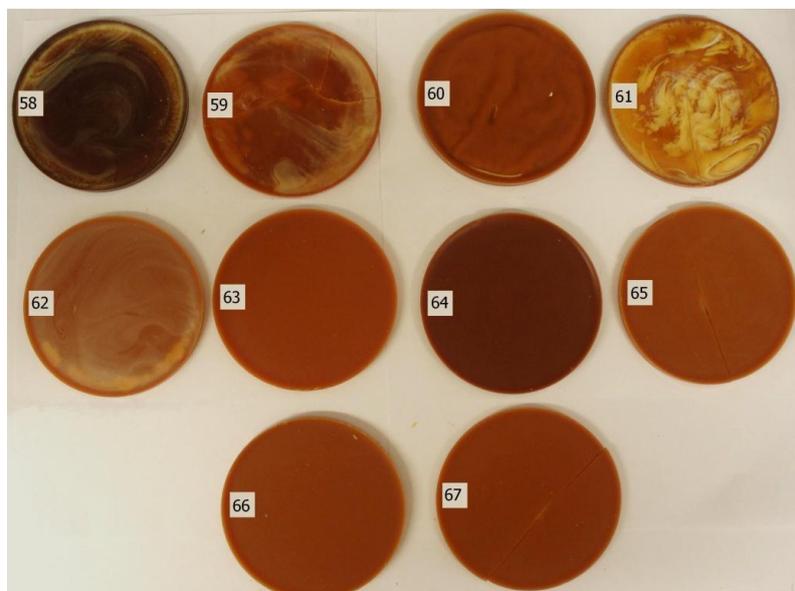


Abb. 4.12 Zeitvariation mit 51 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft oben

Anhand des Verlaufs der Säurezahlen in Abhängigkeit der Reaktionszeiten der letzten Probenreihe (vgl.

Tab. 4.6 sowie Abb. 4.13) kann ebenfalls eine Annäherung der Messwerte an einen Grenzwert von etwa 64 mg KOH/ g Wachs beobachtet werden.

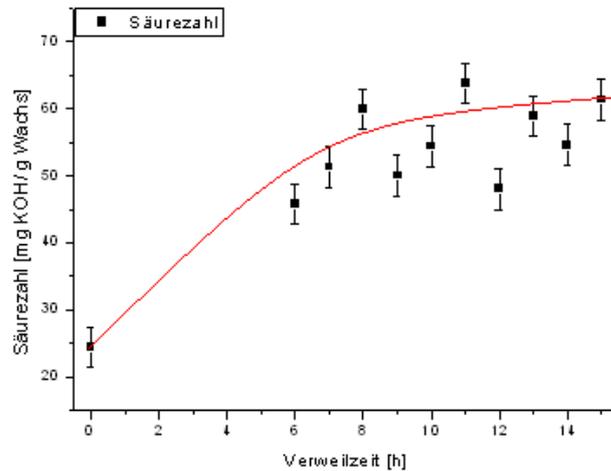


Abb. 4.13 Säurezahlverlauf bei 51 %iger Schwefelsäure

Im Ergebnis der Untersuchungen können, durch Bleichung von Rohmontanwachs mit Wasserstoffperoxid ohne Katalysator, optisch aufgehellte Wachse generiert werden. Diese erreichen nicht die Werte des Referenzproduktes WARADUR® S (vgl. Abb. 4.37, Nr. 158). Eine oxidative/ bleichende Wirkung des Wasserstoffperoxids ohne Katalysator ist nur eingeschränkt möglich. Dies wird anhand der begrenzten optischen Aufhellung (orange Farbe) und der maximal erreichbaren Säurezahl (63,8 mg KOH/ g Wachs, Nr. 63) deutlich.

Der Verlauf der Säurezahlen in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Schwefelsäurekonzentration ist in Abb. 4.14 dargestellt. Der Chargeneffekt bei 39 %iger Schwefelsäure, im Vergleich zu den anderen Messreihen, ist deutlich zu erkennen. Die zuvor verwendete Charge ist leichter durch Wasserstoffperoxid zu oxidieren, trotz gleicher Ausgangssäurezahl des Rohmontanwachses. Wie bereits erwähnt, steigen die Maximalwerte der Säurezahlen der anderen vier Messreihen kontinuierlich mit steigender Säurekonzentration. Es entstehen stark schwankende Messwerte, jedoch kann eine leichte Tendenz zu höheren Säurezahlen bei höheren Säurekonzentrationen beobachtet werden.

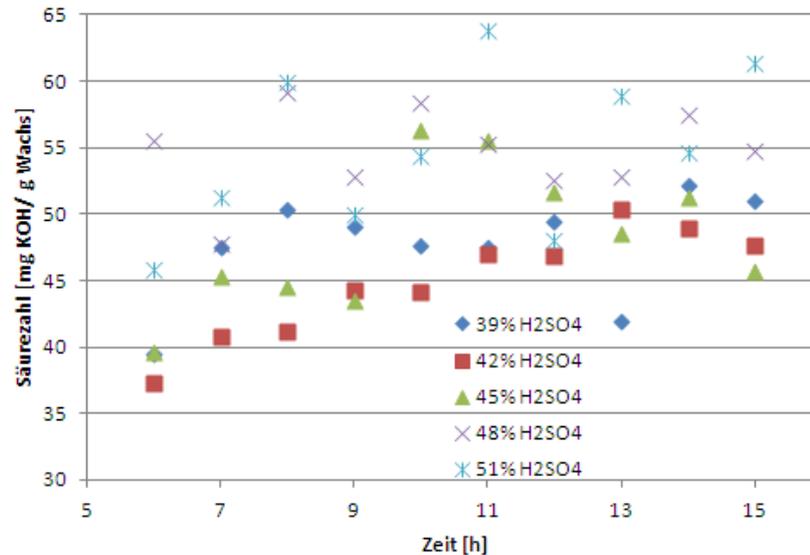


Abb. 4.14 Abhängigkeit der Säurezahl von Reaktionszeit und H₂SO₄-Konzentration

Durch die Limitierung bei der optischen Aufhellung mit Wasserstoffperoxid kommt es in der letzten Probenreihe zu einheitlicheren Farben. Es kann angenommen werden, dass nicht genutztes Wasserstoffperoxid durch die dauerhafte Einwirkung von Schwefelsäure bei einer Temperatur von 110 °C zersetzt wird. Mit gesteigerter Säurekonzentration sinkt die Anzahl der Proben die makroskopische Wachstumsgebilde von Paraffinen aufweisen. Wie aus Voruntersuchungen bekannt, konnten mit Luftsauerstoff als Oxidationsmittel stets Produkte ohne Inhomogenitäten erhalten werden. Zwar ist Sauerstoff in der Lage jene Substanzen (Huminstoffe oder Schwefelverbindungen) zu oxidieren, welche für die Inhomogenitäten verantwortlich sind, jedoch werden dabei die farbgebenden Verunreinigungen nicht oxidativ entfernt.

In Anlehnung an Abb. 4.14 und hinsichtlich der Ergebnisse der Wachsbleichung mit Wasserstoffperoxid ohne den Zusatz eines Katalysators muss festgestellt werden, dass nahezu keine signifikanten Verbesserungen, bezüglich der Säurezahl sowie der Probenfarbe, durch die Steigerung der Säurekonzentration erhalten werden können. Es zeigen sich lediglich Tendenzen, dass mit steigender Säurekonzentration früher orange Ergebnisse mit etwas höheren Säurezahlen und einheitlichere Produkte hergestellt werden können. Eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration führt zu einer stärkeren Quellung des Waxes, wodurch eine leichtere Oxidation der Alkohole sowie ein schnelleres Bleichen ermöglicht werden. Weiterhin wird dadurch die

Viskosität der Phase verringert. Eine bessere Durchmischung ist die Folge, die vorhandenen Konzentrationsgradienten können minimiert werden.

In Absprache mit dem Kooperationspartner unter dem Umstand, dass Verweilzeit und Säurekonzentration wichtige Kostenfaktoren des Verfahrens darstellen, wurde die Verwendung von 45 %iger Schwefelsäure bei einer Reaktionszeit von neun Stunden für weiteren Untersuchungen zu Grunde gelegt. Durch die Wahl dieser Prozessparameter kann eine Verdopplung der Säurezahl von Rohmontanwachs sowie ein Umsatz von 22% bezogen auf das WARADUR[®] S realisiert werden.

4.2 Integration neuer Verfahrensbedingungen

Nachdem die bisher erreichten optimalen Prozessparameter ohne Katalysator bestimmt wurden, sollten diese mit den technisch verwendeten Prozessparametern der Chromatbleichung (Säurekonzentration und Verhältnis Menge Schwefelsäure/ Wachs) verglichen und bei der Bleichung mit Wasserstoffperoxid ohne den Zusatz eines Katalysatorsystems untersucht werden. Die technisch verwendeten Parameter unterliegen der Geheimhaltung und wurden in Tab. 4.7 unkenntlich gemacht. Die Reaktionszeit von neun Stunden bleibt unverändert. Die veränderte Menge des Oxidationsmittels liegt der Anpassung an die technischen Bedingungen zugrunde.

Tab. 4.7 Ergebnisse des Vergleiches der Prozessparameter

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
68	9- SK -46,5- Tx -0-0-0-s	Orange	48,6	Ja
69	9- 45 -46,5- 6x -0-0-0-s	Orange	52,3	Ja
41	9- 45 -35- 6x -0-0-0-s	Rotbraun	43,5	Ja

Die Ergebnisse der ermittelten Säurezahlen zeigen, dass bei der erneut, unter gleichen Bedingungen und vergrößertem Ansatz, hergestellten Probe eine deutliche Differenz des Ergebnisses beobachtet werden muss (vgl. Nr. 68 und 41). Die in dieser Messreihe reproduzierte Probe weist eine Erhöhung der Säurezahl von etwa 10 mg KOH/ g Wachs auf. Dadurch steigt der Umsatz bezogen auf das Referenzprodukt auf 25%. Anhand dieses Ergebnisse sollte eine Ermittlung der Fehlergrenzen bei der Wachsbleichung/ -oxidation durchgeführt werden (Kapitel 4.4.5).

Beide Wachsproben weisen, wie die Probe der früheren Messreihe, Inhomogenitäten beim Erstarren auf.

Abb. 4.15 zeigt den Vergleich der beiden Wachsscheiben mit unterschiedlichen Schwefelsäuremengen. Beide Proben unterscheiden sich kaum in ihrer Farbe. Sie weisen beide eine orange Farbe auf und sind deutlich heller als das zuvor ermittelte Ergebnis (vgl. Abb. 4.10, Nr. 41, Rotbraun). Das bedeutet, dass mit der veränderten Schwefelsäurekonzentration und einem geringeren Verhältnis Schwefelsäure/ Wachs nahezu identische Ergebnisse erzielt werden können.



Abb. 4.15 Variation der Prozessparameter

Die Säurezahl stellt das wichtigste Kriterium für alle weiteren Untersuchungen dar. Auf Grund dessen wurden in den darauf folgenden Versuchen beide Systeme:

- Säurekonzentration Industrieprozess (SK) sowie T- fache Menge Schwefelsäure,
- Säurekonzentration 45 % sowie 6- fache Menge Schwefelsäure

parallel untersucht.

Da allein durch die Behandlung mit Wasserstoffperoxid ohne Katalysator keine dem Referenzprodukt WARADUR[®] S adäquaten Produkte hergestellt werden konnten, wurde in den darauffolgenden Messreihen untersucht, ob eine Nachbleichung mit Natriumdichromat Produkte mit den gewünschten Eigenschaften des Referenzproduktes liefern kann.

4.3 Zweistufige Verfahren

Das WARADUR® S- Wachs ist ein zwei- oder dreifach mit Natriumdichromat gebleichtes Säurewachs. Als Zwischenziel für die Produkte der folgenden Messreihen sollten zweifach im Labormaßstab gebleichte Produkte dienen. Diese wurden in der Standardapparatur unter technischen Prozessbedingungen gebleicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.8 und Abb. 4.16 dargestellt. Die eingeführten Bezeichnungen (1.St und 2.St) wurden, in Anlehnung an die großtechnisch verwendeten Termini, ausgewählt und unterscheiden sich lediglich in der Menge des verwendeten Oxidationsmittels (1.St - aggressive Stufe, viel NDC; 2.St - milde Stufe, wenig NDC).

Tab. 4.8 zweifache NDC-Bleichung

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
70	NDC-1.St-2.St	Gelb	87,4	Nein
71	NDC-1.St-2.St	Gelb	85,7	Nein

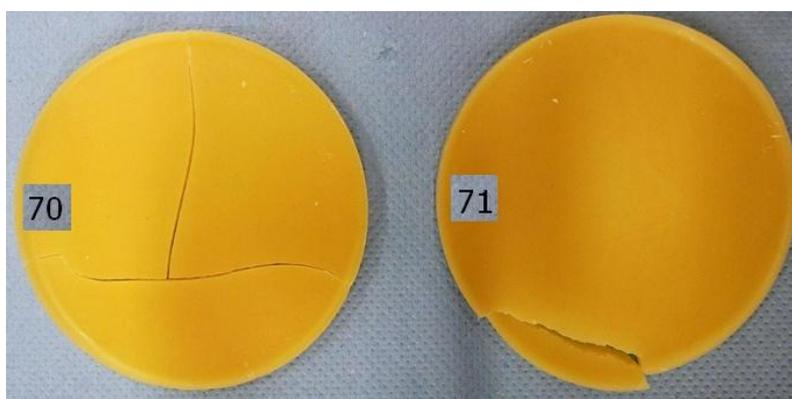


Abb. 4.16 zweifache NDC-Bleichung

Es konnten gebleichte Waschdisks mit einer gelben Farbe und frei von makroskopischen Inhomogenitäten hergestellt werden. Charakteristisch für diese Proben ist ihre große Härte und erhöhte Sprödigkeit. Allerdings zeigen sowohl die Säurezahlen der Wachsscheiben sowie deren gelbe Farbe immer noch eine deutliche Differenz zum Verkaufsprodukt (vgl. $SZ_{\text{WARADUR}^{\text{®}} \text{ S}} = 135 - 160 \text{ mg KOH/ g Wachs}$; $\text{Farbe}_{\text{WARADUR}^{\text{®}} \text{ S}} = \text{weiß}$). An dieser Stelle sei vermerkt, dass in der großtechnischen Produktion in Ausnahmefällen dreistufige Oxidationsprozesse durchgeführt werden, um Wachse mit maximalen Säurezahlen zu erzeugen. Zudem ist die Oxidation im großtechnischen Maßstab seit mehr als 40 Jahren Gegenstand der Forschung.

Dadurch entsteht stets ein qualitativ höherwertigeres Produkt in der großtechnischen Produktion als im Labormaßstab. Die Abweichung bezüglich Säure- und Farbzahl zwischen Labormaßstab und Technik liegt im Bereich von etwa 20 %.

4.3.1 NDC- Nachbleichung der 2. milden Stufe

Wie erwartet, konnten bereits mit der milden zweiten Stufe der NDC Bleichung gelbe Wachse hergestellt werden. Eine Haltezeit von mindestens 120 min zwischen beiden Reaktionen wurde eingeführt, da die beiden verwendeten Oxidationsmittel nicht koexistent sind. Werden sie addiert kommt es zu einer explosionsartigen Reaktion unter Gasentwicklung. Die Ergebnisse für die schonende NDC- Nachbleichung, der mit Wasserstoffperoxid vorbehandelten Wachse, sind im Folgenden (Tab. 4.9; Abb. 4.17) dargestellt. Die mitunter festgestellten subjektiven Farbunterscheide in Abb. 4.17 können auf unterschiedliche Produktmengen beim Aufschmelzen zurückgeführt werden. Werden die Farben der nachbehandelten Wachse (Abb. 4.17) mit denen der zweifach, NDC gebleichten Wachse verglichen, so resultieren hellere Farbtöne bei einer Vorbleichung mit Wasserstoffperoxid. Einstufig hergestellte Wachse, welche keiner Nachbleichung unterzogen wurden, erreichen Säurezahlen von etwa 50 mg KOH/ g Wachs. Die hier verwendete NDC- Nachbleichung lässt die Säurezahlen um bis zu 25 mg KOH/g Wachs steigen. Dieser Wert entspricht etwa der gleichen Zunahme der Säurezahlen wie bei der Wasserstoffperoxidbleichung des Rohmontanwachses. Tab. 4.9 zeigt, dass im Vergleich zum industriell verwendeten Verhältnis bei der Verwendung eines Säure zu Wachs Verhältnisses von sechs zu eins, der Massen von Schwefelsäure zu Wachs, höhere Säurezahlen resultieren.

Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid zum Reaktorinhalt, welches während der Oxidation Wasser bildet, sinkt die Säurekonzentration im Verlauf der Reaktion. Dies wird durch die Verwendung einer höheren Anfangsmenge an Schwefelsäure teilweise kompensiert.

Ein weiterer Vorteil der Nachbleichung mit Natriumdichromat ist die vollständige Homogenität der erhaltenen Wachsproben. Alle Substanzen welche für die Ausbildung der makroskopischen Muster verantwortlich sind, müssen oxidiert worden sein.

Tab. 4.9 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H₂O₂ - NDC (2.St)

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
72	9- SK -46,5- Tx -0- 2h -2.St-s	Gelb	57,5	Nein
73	9- SK -46,5- Tx -0- 4h -2.St-s	Gelb	59,5	Nein
74	9- SK -46,5- Tx -0- 6h -2.St-s	Gelb	62,7	Nein
75	9- SK -46,5- Tx -0- 12h -2.St-s	Gelb	74,2	Nein
76	9- 45 -46,5- 6x -0- 2h -2.St-s	Gelb	62,8	Nein
77	9- 45 -46,5- 6x -0- 4h -2.St-s	Gelb	62,3	Nein
78	9- 45 -46,5- 6x -0- 6h -2.St-s	Gelb	73,3	Nein
79	9- 45 -46,5- 6x -0- 12h -2.St-s	Gelb	76,0	Nein

**Abb. 4.17 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H₂O₂ - NDC (2.St)**

4.3.2 NDC- Nachbleichung der 1. aggressiven Stufe

Wachse, welche einer NDC- Nachbleichung der aggressiven Stufe (1.St) behandelt wurden, zeigen deutlich hellere Farben, als die Wachse, die der schonenden Bleichung unterzogenen wurden. Durch Erhöhung der Chromatmenge entstehen hellgelbe und noch lichtdurchlässigere Wachse (Abb. 4.18). Erstarren diese in sehr dünnen Schichten, konnten erstmals Wachse hergestellt werden, deren Farben annähernd der des WARADUR[®] S entsprechen (vgl. Abb. 4.37, Probe 158). Verglichen mit dem besten Ergebnis der schonenden NDC Nachbleichung (Probe Nr. 78) stieg die Säurezahl der Wachsscheibe (Nr. 86), trotz gleicher Bedingungen der Vorbleichung um fast 20 mg KOH/ g Wachs (vgl. Tab. 4.10 und Tab. 4.9). Neben den durchgängig höheren Säurezahlen zeigen zudem alle Wachse, die einer aggressiven Nachbleichung unterzogen wurden, hellere Farben als bei den zweimalig mit NDC gebleichten Proben erzielt wurden.

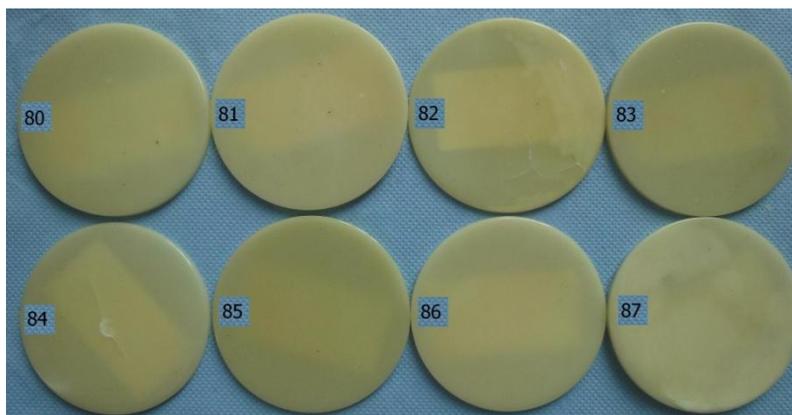


Abb. 4.18 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H_2O_2 - NDC (1.St)

Tab. 4.10 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H_2O_2 - NDC (1.St)

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
80	9-SK-46,5-Tx-0-2h-1.St-s	Weiß	66,8	Nein
81	9-SK-46,5-Tx-0-4h-1.St-s	Weiß	73,3	Nein
82	9-SK-46,5-Tx-0-6h-1.St-s	Weiß	81,2	Nein
83	9-SK-46,5-Tx-0-12h-1.St-s	Weiß	87,6	Nein
84	9-45-46,5-6x-0-2h-1.St-s	Weiß	68,4	Nein
85	9-45-46,5-6x-0-4h-1.St-s	Weiß	70,6	Nein
86	9-45-46,5-6x-0-6h-1.St-s	Weiß	91,4	Nein
87	9-45-46,5-6x-0-12h-1.St.-s	Weiß	87,7	Nein

Wie auch die Wachsproben der milden NDC- Nachbleichung weisen die Ergebnisse dieser Messreihe ebenfalls keine makroskopisch sichtbaren Inhomogenitäten beim Erstarren auf.

Vergleicht man die Ergebnisse beider Messreihen der NDC- Nachbleichung im Hinblick auf die unterschiedlichen Verhältnisse von Säuremenge zu Wachs, so ist der Einfluss bei der aggressiven NDC- Nachbleichung deutlich geringer, als bei der schonenden NDC- Nachbleichung. Als Beispiel sollen die Proben mit einer Haltezeit von zwei Stunden dienen. Liegt die Differenz der Säurezahlen zwischen Ergebnissen mit zweistündiger Haltezeit der vorherigen Messreihe noch bei 5 mg KOH/ g Wachs sinkt diese Differenz bei den Proben mit zweistündiger Haltezeit dieser Messreihe auf lediglich 1,6 mg KOH/ g Wachs. Die erhöhte Menge an Natriumdichromat nivelliert den zuvor festgestellten Trend, dass durch die Erhöhung des Verhältnisses von Schwefelsäure zu Wachs höhere Säurezahlen erreicht werden können, da deutlich mehr Oxidationsmittel vorliegt und genutzt werden kann. Die Proben der Nummern 78 und 86 widersprechen dieser These. Die besten Ergebnisse beider Messreihen

basieren vermutlich auf der Kombination optimaler Prozessparameter. Unter Verwendung der sechsfachen Menge an Schwefelsäure zu Wachs kann vermutlich, durch deren größere Menge, ein stärkeres Quellen bzw. eine bessere Emulsion des Wachses hervorgerufen und dadurch die Oxidation begünstigt werden. Während der Haltezeit zwischen beiden Bleichungen/ Oxidationen wird die Durchmischung durch den Propellerrührer unterbrochen, die Reaktionstemperatur jedoch beibehalten. Somit hat unverbrauchtes Oxidationsmittel weiterhin die Möglichkeit mit Wachsalkoholen zu reagieren. Eine Erklärung für die höheren Säurezahlen beim sechsfachen Verhältnis der Schwefelsäuremenge liegt möglicherweise darin, dass innerhalb von sechs Stunden das komplette Wasserstoffperoxid verbraucht werden kann. Dies ist nur beim sechsfachen Verhältnis Schwefelsäure zu Wachs, durch die geringere Absenkung der Schwefelsäurekonzentration, möglich, nicht jedoch beim technischen Verhältnis Schwefelsäure zu Wachs. Zu Beginn der NDC- Zugabe wird daher kein Natriumdichromat für die Zersetzung von noch verbliebenem H_2O_2 verbraucht. Das gesamte Oxidationsmittel steht der Alkoholoxidation zur Verfügung, wodurch die Differenz von 10 mg KOH/ g Wachs ermöglicht wird (vgl. Probe 74 und 78 sowie Probe 82 und 86).

Anhand der gefundenen Ergebnisse wird deutlich, dass durch den Ersatz einer Stufe der Chromatbleichung sehr helle Säurewachse erhalten werden können. Die zweifach in der Standardapparatur chromatgebleichten Wachse können in Farbe und Säurezahl übertroffen werden. Die Zwischenstufe auf dem Weg zur Erzeugung eines Wachses mit den Eigenschaften des WARADUR[®] S kann mit der Methode der aggressiven NDC- Nachbleichung eines mit Wasserstoffperoxid vorgebleichten Produktes erreicht werden. Zieht man die Säurezahl als Vergleichsparameter heran, so wird eine Vervierfachung der Säurezahlen, gegenüber denen des Rohmontanwachses und ein Umsatz von 60 % bezogen auf das WARADUR[®] S festgestellt.

Das beste Ergebnis dieser Messreihe (Nr. 86, Tab. 4.10) sowie das Referenzprodukt WARADUR[®] S (Tab. 4.25) wurden daraufhin ICP-OES Untersuchungen unterzogen um die noch im Wachs vorhandenen Chromrestmengen zu ermitteln. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 4.11 sowie in Anhang I und Anhang II dargestellt.

Tab. 4.11 ICP-OES Ergebnisse

Nr.	Probenbezeichnung	Prüfpunkt	Ergebnis [mg/kg]	Vorschrift
86	9-45-46,5-6x-0-6h-1.St-s	Chrom	12,8	DIN EN ISO 17294-2
158	WARADUR [®] S	Chrom	< 2	DIN EN ISO 17294-2

Es wurde festgestellt, dass der Chromgehalt im Referenzprodukt unter der Nachweisgrenze von 2 mg/ kg Wachs liegt. Der höhere Restchromgehalt (12,8 ppm) des zweifach gebleichten Produktes entspricht dem sechsfachen des Rückstandes im WARADUR[®] S. Eine Grünfärbung der Probe aufgrund des erhöhten Chromrückstands wurde nicht beobachtet. Festzuhalten bleibt, dass die angewendete Waschprozedur, trotz mehrfacher Verbesserung, noch nicht dem Stand der industriellen Prozedur entspricht.

Die angewendete Methode zur Vorbleichung mit Wasserstoffperoxid ohne den Einsatz eines Katalysators ist ein bekanntes patentiertes Verfahren [44]. Im Patent wird festgehalten, dass ein weitgehend natives Produkt, welches noch stark dem Charakter des Rohmontanwachses ähnelt, erhalten wird.

Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass ein Säurewachs hergestellt werden kann. Dies wird anhand der Säurezahlen und der Sprödigkeit der Wachsproben deutlich. Die generierten Proben konnten nur unter größter Vorsicht aus den Aufschmelzformen entnommen werden ohne zu zerbrechen und weisen teilweise Risse auf (vgl. Probe 84; Abb. 4.18). Wie bereits Presting *et. al.* ermittelte, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Sprödigkeit und der Säurezahl des Wachses [24]. Entgegen der Aussagen von Jahrstorfer *et. al.* [44] wurde festgestellt, dass mit Wasserstoffperoxid in Schwefelsäure gebleichte Wachsproben, in Handversuchen bei einer Temperatureinwirkung von 120 °C über mehrere Stunden, farbstabil blieben.

Zudem bleibt festzuhalten, dass derart hergestellte Produkte (bspw. Probe 86) einer Behandlung von etwa 18 Stunden unterlegen haben. Dies ist im Vergleich zum WARADUR[®] S Wachs (Verweilzeit 9 h) ein Verdoppelung der Prozesszeit.

4.4 Parametervariation mit Katalysator

Wie aus Vorversuchen bereits bekannt, wird das Oxidationspotential von Wasserstoffperoxid unter Zuhilfenahme eines Katalysators deutlich besser ausgeschöpft. Dies zeigt sich insbesondere anhand steigender Säurezahlen. Viele der, in der Literatur, verwendeten Oxidationskatalysatoren besitzen nicht die Möglichkeit, einen positiven Bleich- und Oxidationseffekt bei Wachsen hervorzurufen. So sind zum Beispiel Eisen(II)- Salze (Fentons- Reagenz) oder Vanadiumkatalysatoren nicht in der Lage, Rohmontanwachs zu bleichen oder enthaltene Alkohole zu oxidieren. Es entstehen stets schwarze Wachse deren Säurezahlen denen des Ausgangswachses entsprechen. Die bereits in Kapitel 2.4.4 beschriebenen Polyoxometallate sind in der Lage, die Oxidation eines Wachses mit Wasserstoffperoxid zu promotieren. Ein Nachteil der Wolframatophosphorsäure bei der Wachsbleichung ist deren Fähigkeit zur Ausbildung katalytisch aktiver Spezies, die durch temporären Abbau der Keggin- Struktur entstehen und unter Umständen nicht zurückgebildet werden. Der Katalysator liegt in der wässrigen Phase vor und sollte ohne erheblichen Aufwand nach Reaktionsende entfernt werden können.

Durch die Zugabe eines Katalysators zum Bleichprozess ist es notwendig, alle Prozessparameter erneut zu untersuchen und neu anzupassen. Zunächst wurde die Wirkung der Heteropolywolframsäure durch Zusatz zum Standardansatz der Wachsbleichung ermittelt. Es dienten zwei Systeme (vgl. Kapitel 4.2) als Basis, die unter Zusatz des Katalysators untersucht wurden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.12 zusammenfassend dargestellt. Die resultierenden Säurezahlen liegen jeweils deutlich über denen der Systeme ohne Katalysator.

Tab. 4.12 Einfluss des Zusatzes eines Katalysators

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
69	9-SK-46-Tx-0-0-0-s	Orange	48,6	Ja
88	9-SK-46-Tx- 0,5 -0-0-s	Orange	63,2	Ja
69	9-45-46-6x-0-0-0-s	Orange	52,3	Ja
89	9-45-46-6x- 0,5 -0-0-s	Orange	61,6	Ja

Trotz der Verwendung eines Katalysators ist es so nicht möglich, Wachse ohne makroskopische Muster beim Erstarren herzustellen. Der Sauerstoff wird im Katalysezyklus übertragen. Es entsteht kein freier Sauerstoff welcher die für die Ausbildung der Inhomogenitäten verantwortlichen Substanzen zersetzt. Die Farben der Produkte konnten mit Hilfe des Katalysators nur leicht aufgehellt werden (Abb. 4.19).

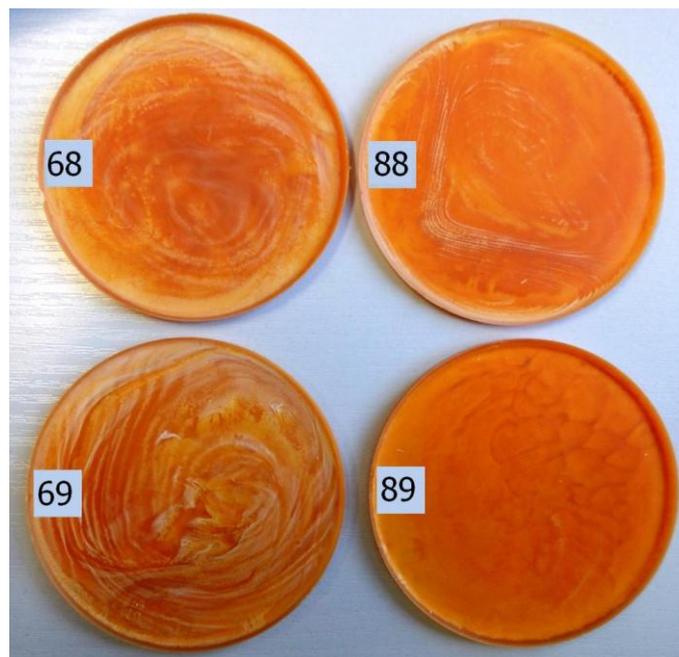


Abb. 4.19 Untersuchungen zum Einfluss des Zusatzes eines Katalysators

Durch diese beiden Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Säurezahl, durch die Zugabe des Katalysatorsystems HPA, möglich ist. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte das System bezüglich Säurekonzentration, Reaktionszeit, Wasserstoffperoxid- und Katalysatormenge optimiert werden.

4.4.1 Variation der Reaktionszeit im System mit Katalysator

Zunächst wurden die Reaktionszeiten variiert (siehe auch Tab. 4.13). Letztmalig wurden bei dieser Messreihe auch die unterschiedlichen Verhältnisse an Schwefelsäure zu Wachs untersucht.

Tab. 4.13 Zeitvariation des Systems mit Katalysator

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
90	6-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Rotbraun	54,9	Ja
91	7-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Orange	58,1	Ja
92	8-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Rotbraun	55,4	Ja
88	9-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Orange	63,2	Ja
93	10-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Orange	57	Ja
94	11-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Orange	62,7	Ja
95	12-SK-46,5-Tx-0,5-0-0-s	Orange	61,8	Ja
96	6-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Rotbraun	53,5	Ja
97	7-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	57,1	Ja
98	8-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	55,7	Ja
89	9-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	61,6	Ja
99	10-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	61,7	Ja
100	11-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	66,2	Ja
101	12-45-46,5-6x-0,5-0-0-s	Orange	65	Ja

Beide Ergebnisreihen zeigen tendenziell einen Anstieg der Säurezahlen in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. Dabei werden in beiden Reihen, Säurezahlen über 60 mg KOH/ g Wachs bei einer Verweilzeit von mindestens neun Stunden beobachtet. Die Messreihe mit sechsfacher Schwefelsäuremenge zeigt einen nahezu linearen Verlauf der Säurezahlen mit der Prozesszeit. Vergleicht man die beiden höchsten Werte beider Reihen (vgl. Nr. 88 und 100), so erzeugt das System mit der industriellen Schwefelsäuremenge bessere Ergebnisse innerhalb kürzerer Reaktionszeiten, weshalb im Weiteren darauf zurückgegriffen wurde. Das beste Ergebnis der Messreihe, bezogen auf die Säurezahl, konnten nach neun Stunden unter industriellen Prozessparametern erhalten werden. Es resultiert eine Differenz von lediglich 5 % zu Probe 100. Unter Berücksichtigung von Reaktionszeit, Schwefelsäuremenge und Ausbeute an Carbonsäuren muss dem System mit industrieller Schwefelsäuremenge der Vorzug gegeben werden. Trotz erhöhter Säurezahlen und hellerer Endprodukte können mehr makroskopische ausgebildete

Inhomogenitäten beobachtet werden, die Muster der Wachstumsgebilde durchziehen teilweise die gesamte Probe, was zu der Annahme führt, dass strukturell sehr einheitliche Paraffine bzw. Carbonsäuren gebildet werden, wodurch die Strukturen in der Lage sind beim Erstarren stärker zu wachsen. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Annahme. Das Wachs ist kristallin, wobei der Kristallisationsgrad unter der Zuhilfenahme eines Katalysatorsystems, bei leichter Signalverschiebung (Messfehler ist auf den unterschiedlichen Abstand der Probe zur Strahlungsquelle zurückzuführen), weiter gesteigert werden kann (vgl. Abb. 4.20). Weiterhin bleibt zu schlussfolgern, dass die teilweise für die Farbe verantwortlichen hochmolekularen Huminstoffe wahrscheinlich ebenfalls nicht vollständig oxidiert bzw. zerstört werden können. Beim Vergleichen der oben genannten Farben mit den Abb. 4.21 und Abb. 4.22 sind dunkle sowie teilweise gelbe Verfärbungen auf der Unterseite der Wachsproben festzustellen.

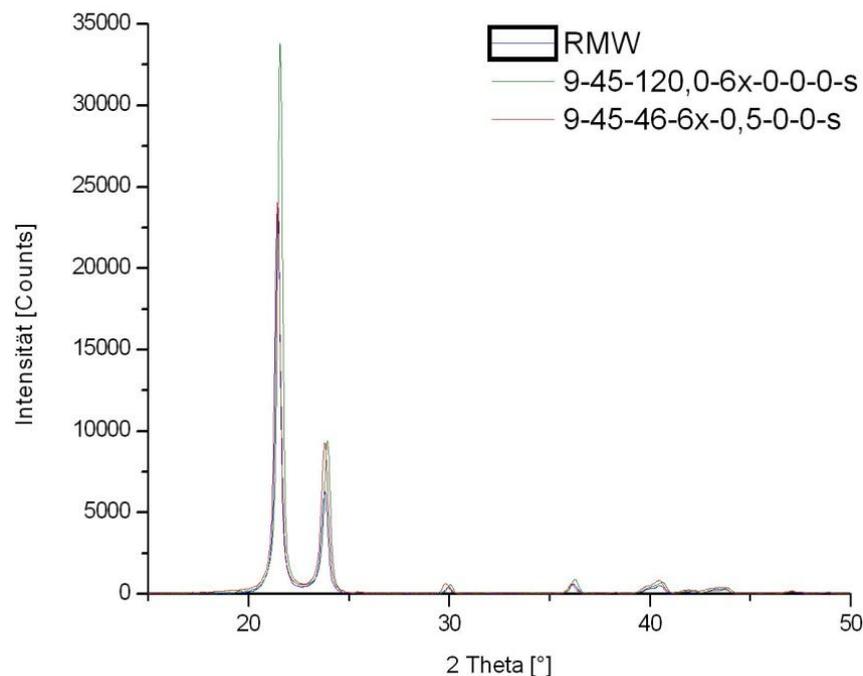


Abb. 4.20 Vergleich XRD- Spektren RMW, 9-45-120,0-6x-0-0-0-s, 9-45-46-6x-0,5-0-0-s

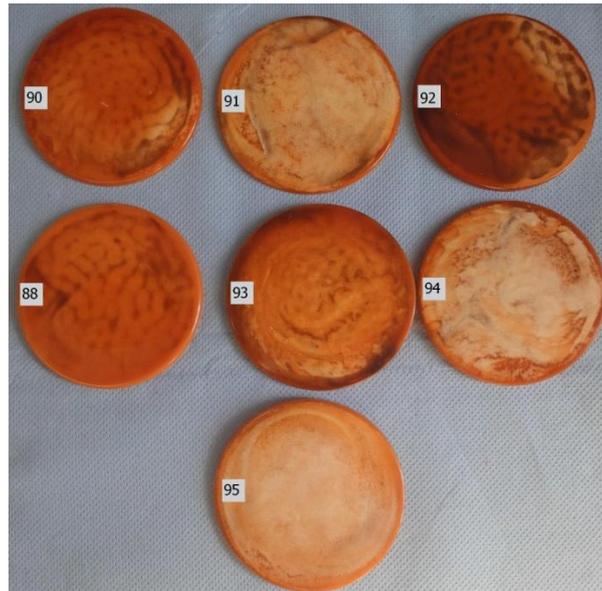


Abb. 4.21 Zeitvariation mit Katalysator mit industriellen Prozessbedingungen

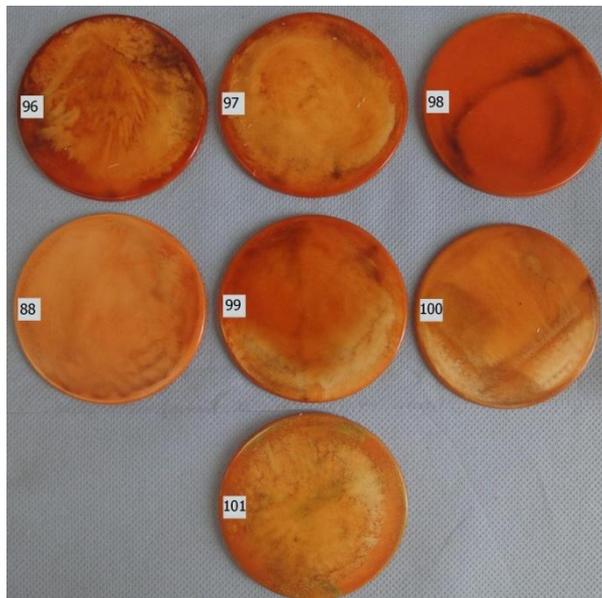


Abb. 4.22 Zeitvariation mit Katalysator bei sechsfacher Schwefelsäuremenge

Diese Verfärbungen könnten auch auf Katalysatorablagerungen, welche nicht durch den Waschprozess entfernt werden konnten, zurückzuführen sein. Die gelben Verfärbungen deuten auf die Anwesenheit von WO_3 hin. Der zitronengelbe Rückstand wurde separiert, gewaschen und löste sich sehr schnell in Anwesenheit von alkalischen Lösungen auf. Wie sich zeigt, liegen diese Rückstände nicht bei allen Proben vor. Die vorhandenen schwarzen Rückstände sind ebenfalls auf den Katalysator zurückzuführen, da nur Wachse welche unter Verwendung eines Katalysators gebleicht wurden diese Ablagerungen zeigen. Die Rückstände weisen

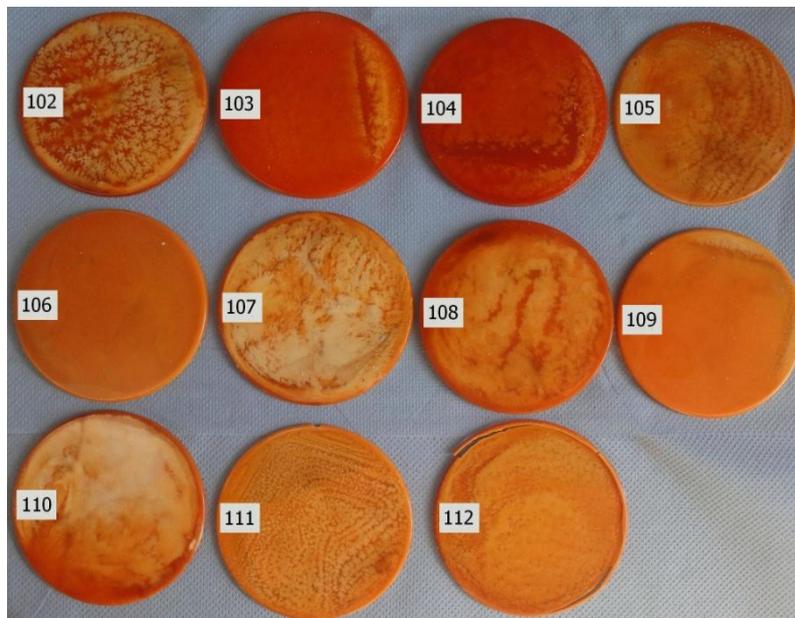
eine höhere Dichte als das Wachs auf. Sie setzen sich stets beim Aufschmelzen der Proben am Boden ab, wurden jedoch nicht weiter untersucht.

4.4.2 Säurekonzentrationsvariation des Systems mit Katalysator

Nachdem die Reaktionszeit von 9 Stunden und das Verhältnis Schwefelsäuremenge zu Wachs (T-fach) optimiert wurden, sollten Versuche zum Einfluss der Schwefelsäurekonzentration durchgeführt werden. Dazu wurde der Bereich von 35 bis 55 %iger Schwefelsäure untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 4.14 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Säurezahlen bis zur Säurekonzentration von 49 % ansteigen und danach wieder leicht sinken. Bei der Säurekonzentration von 49 % tritt eine maximale Säurezahl von 71,7 mg KOH/ g Wachs (Probe 109) auf. Bei weiterer Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration sinken die Säurezahlen wieder. Ab einer Säurekonzentration von 41 % weisen alle erhaltenen Wachsproben (vgl. Abb. 4.23; Nr. 105- 112) eine einheitliche orange Farbe auf. Die Farbe spielt somit keine Rolle bei der Auswahl der optimalen Säurekonzentration für die weiteren Bleichprozesse. Die Ergebnisse mit den Schwefelsäurekonzentrationen von 41, 49 sowie 53 % weisen zum Teil starke Abweichungen der Säurezahlen auf. Fehler bei der Aufarbeitung und der damit verbundene Verbleib von Schwefelsäure im Wachs sind, basierend auf der Grundlage dass die Proben beim Aufschmelzen nicht nachdunkelten, auszuschließen. Es wurde festgestellt, dass keine makroskopischen Ablagerungen eines eventuell zersetzten oder umgewandelten Katalysators beobachtet werden können. Jede Probe wurde bis zur pH- Neutralität des Waschwassers aufgearbeitet. Dafür wurden bei verschiedenen Proben unterschiedlich viele Waschschriffe benötigt. Dies könnte als Erklärung für die Differenz der Säurezahlen dienen, da durch eine unterschiedliche Anzahl an Waschschriffen, variierende Mengen Katalysatorrückstand im Wachs verbleiben könnten. Höhere Säurezahlen könnten folglich durch größere Mengen Katalysatorrückstand im Wachs erhalten werden. Aufgrund der externen Durchführung der ICP- OES Analysen wurde mit dieser Arbeitshypothese vorerst weitergearbeitet. Am Ende der Untersuchungen mit Katalysatorsystem wurde dessen Rückstand im Wachs qualitativ bestimmt.

Tab. 4.14 Variation der Säurekonzentration mit Katalysator

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
102	9- 35 -46-Tx-0,5-0-0-s	Rotbraun	55,2	Ja
103	9- 37 -46-Tx-0,5-0-0-s	Rotbraun	56,6	Ja
104	9- 39 -46-Tx-0,5-0-0-s	Rotbraun	58,4	Ja
105	9- 41 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	67,4	Ja
106	9- 43 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	58,1	Ja
107	9- 45 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	61,4	Ja
108	9- 47 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	64,8	Ja
109	9- 49 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	71,7	Ja
110	9- 51 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	63,2	Ja
111	9- 53 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	69,1	Ja
112	9- 55 -46-Tx-0,5-0-0-s	Orange	55,4	Ja

**Abb. 4.23 Variation der Säurekonzentration mit Katalysator**

Wie aus Abb. 4.23 erkennbar, können nicht nur an der Oberfläche starke Durchsetzung der Proben mit Inhomogenitäten beobachtet werden. Die hellen Bereiche hängen vom Erstarren des Waxes ab und können durch eine langsame Abkühlung positiv begünstigt werden. Wie bereits erwähnt sind diese Inhomogenitäten auf die Wachstumsmuster von Paraffinen zurückzuführen, werden aber seit der Verwendung des Katalysators bei jeder Probe vorgefunden.

4.4.3 Variation der Wasserstoffperoxidmenge im System mit Katalysator

In Tab. 4.15 kann der Anstieg der Säurezahl durch die Erhöhung der Wasserstoffperoxidmenge beobachtet werden. Auch hier zeigt sich scheinbar ein Plateau beim Maximum der erreichbaren Säurezahlen bei etwa 67 mg KOH/ g Wachs. Es wurde keine Untersuchung mit der maximal möglichen Wasserstoffperoxidmenge durchgeführt um das Erreichen eines Plateaus zu bestätigen. Trotz der höheren Wasserstoffperoxidmenge von 47,5 mL (Nr. 120) kann die maximale Säurezahl von > 70 mg KOH/ g Wachs (Nr. 109) der vorherigen Messreihe nicht erreicht werden. Diese Feststellung führte dazu, dass nach Abschluss aller Parametervariationen, eine Messreihe zur Bestimmung der Standardabweichung der Säurezahlen unter gleichen Prozessbedingungen durchgeführt wurde (Tab. 4.17).

Tab. 4.15 Ergebnisse der Wasserstoffperoxidmengenvariation mit Katalysator

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
113	9-49- 30,0 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	57,8	Ja
114	9-49- 32,5 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	61,6	Ja
115	9-49- 35,0 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	64,3	Ja
116	9-49- 37,5 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	63,0	Ja
117	9-49- 40,0 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	64,0	Ja
118	9-49- 42,5 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	67,0	Ja
119	9-49- 45,0 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	66,0	Ja
120	9-49- 47,5 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	67,2	Ja
121	9-49- 50,0 -Tx-0,5-0-0-s	Orange	66,8	Ja

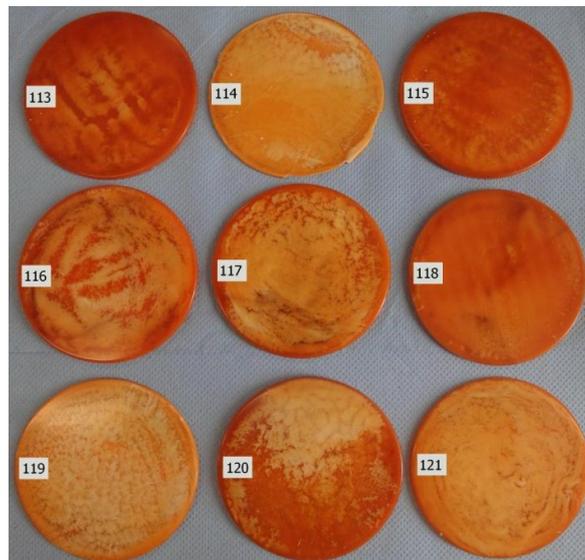


Abb. 4.24 Ergebnisse der Variation der Wasserstoffperoxidmenge mit Katalysator

Alle Wachsproben der Messreihe mit unterschiedlichen Wasserstoffperoxidmengen zeichnen sich durch eine orange Farbe und die weiterhin generelle Ausbildung von Mustern aus. In dieser Reihe zeigen die mit 37,5 mL, 40 mL sowie 42,5 mL Wasserstoffperoxid gebleichten Ergebnisse makroskopische Katalysatorablagerungen an deren Unterseite. Ein Grund für das Auftreten von Katalysatorrückständen im zentralen Bereich der Messreihe, sowie ein feststellbarer Effekt auf die resultierenden Ergebnisse kann nicht gegeben werden. Die Wasserstoffperoxidmenge von 47,5 mL, welche zu der höchsten erreichten Säurezahl (67,2 mg KOH/ g Wachs, Nr. 118), wurde für alle weiteren Untersuchungen weiter verwendet.

4.4.4 Variation der Katalysatormenge

Ein weiterer Untersuchungsgegenstand des katalytischen Bleichsystems war die Variation der Katalysatormenge. Der Variationsbereich der eingesetzten Katalysatormenge lag zwischen 0,028 und 2,8 g HPA. Mit steigender Katalysatormenge nimmt die Säurezahl des Produkts nahezu linear zu (vgl. Abb. 4.25). Die Messwerte der entstandenen Proben sind in Tab. 4.16 dargestellt.

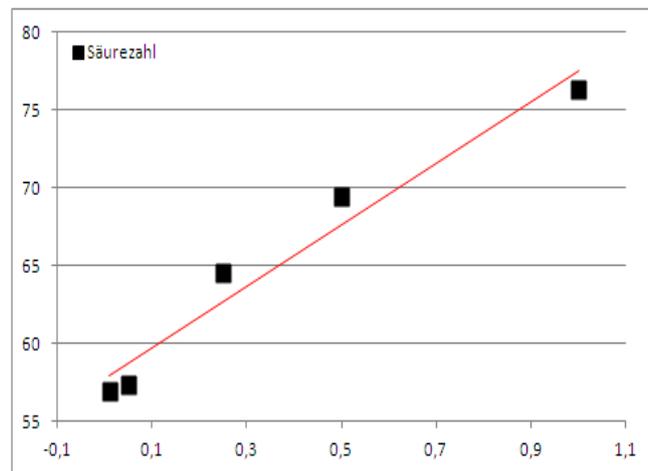


Abb. 4.25 Säurezahlverlauf bei Variation der Katalysatormenge

Trotz der teilweise hohen Katalysatormengen konnten keine makroskopischen Rückstände (vgl. Abb. 4.26) beobachtet werden.

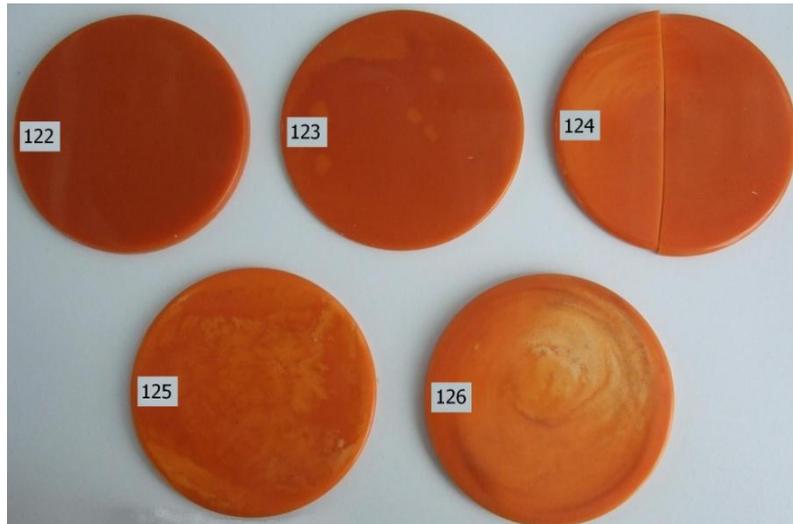


Abb. 4.26 Variation der Katalysatormenge

Die Probe mit der geringsten Katalysatoreinwaage (0,028 g, Nr. 122) diene als Grundlage für die Untersuchung des Katalysatorrückstandes im Wachs. Atomspektroskopisch wurde (mittels ICP- OES) ein Gehalt von 6,06 mg Wolfram pro Kilogramm Wachs bestimmt. Unter Verwendung von 0,028 g Katalysator bei einem Ansatz mit 33 g Wachs wird eine Menge von 0,0214 g Wolfram pro Ansatz eingesetzt. Bezieht man das per Atomemissionsspektroskopie erhaltene Ergebnis auf den Ansatz, so verbleiben 0,0002 g der eingesetzten 0,0214 g Wolfram im Wachs. Das entspricht einem 100tel Teil des verwendeten Katalysators. Es findet eine gute aber keinesfalls vollständige Entfernung des Katalysators aus dem Wachs statt. Die Eigenschaft des Katalysators Protonen abzuspalten und dessen Verbleib im Wachs, kann einen Einfluss auf die Bestimmung der Säurezahlen haben. Wird die Katalysatormenge erhöht und angenommen, dass eine proportionale Menge nach dem Aufarbeiten zurück bleibt, so resultiert in einem Ansatz mit bspw. 1,44 g Katalysator im Endprodukt ein Rückstand von etwa 0,311 g.

Tab. 4.16 Variation der Katalysatormenge

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
122	9-49-47,5-Tx- 0,01 -0-0-s	Orange	56,9	Nein
123	9-49-47,5-Tx- 0,05 -0-0-s	Orange	57,4	Ja
124	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	64,6	Ja
125	9-49-47,5-Tx- 0,50 -0-0-s	Orange	69,4	Ja
126	9-49-47,5-Tx- 1,00 -0-0-s	Orange	76,3	Ja

Wie aus Tab. 4.16 hervorgeht, weist nur Probe 122 ein Fehlen der makroskopischen Wachstumsmuster auf. Rückblickend auf alle Messreihen unter Zuhilfenahme eines Katalysatorsystems ist festzustellen, dass Probe 122 die einzige ohne diese sichtbaren Inhomogenitäten darstellt. Der Kristallisationsgrad der Probe reicht nicht aus, um die Wachstumsstrukturen der Paraffine auch makroskopisch auszubilden.

Wird von einer der Katalysatormenge proportionalen Auswaschbarkeit des Katalysatorrückstands ausgegangen, kann die damit verbundene Säurezahländerung berechnet werden. Eine solche Änderung der Säurezahlen findet in deren zweiter Nachkommastelle statt. Dieser Einfluss ist somit vernachlässigbar klein gegenüber dem der Reproduzierbarkeit. Bei einer Katalysatormenge von 0,5 mmol (Nr. 125) steigt die Säurezahl im Vergleich zum Ergebnis mit 0,25 mmol Katalysator (Nr. 124) um ca. 5 mg KOH/ g Wachs. Eine Halbierung der Katalysatormenge auf 0,25 mmol verringert die Säurezahl damit prozentual um lediglich 7 %. Bei einem durchschnittlichen Marktpreis von etwa 60 € pro 100 g HPA ein entscheidender Faktor bei der Auswahl der Katalysatormenge. Eine weitere Absenkung der Katalysatormenge würde in diesem Fall eine zu geringe Steigerung der Säurezahlen nach sich ziehen und ist demzufolge nicht sinnvoll.

Bezogen auf eine Bleichung ohne Katalysator kann ein Anstieg der Säurezahl von etwa 15 mg KOH/ g Wachs realisiert werden. Der Umsatz im Vergleich zum WARADUR[®] S steigt somit auf 42 %.

4.4.5 Reproduzierbarkeitsuntersuchungen

Bei der Variation der verschiedenen Parameter des katalysierten Bleichprozesses wurde festgestellt, dass sich bei Verwendung gleicher Prozessbedingungen unterschiedliche Säurezahlen ergeben. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Reproduzierbarkeit der Wachsbleichung untersucht. Dazu sind fünf Proben unter den neu ermittelten Prozessparametern (9 Stunden, 49 % H₂SO₄, 47,5 ml H₂O₂ und 0,25 mmol HPA) der gleichen Bleichung unterzogen worden (Tab. 4.17). Die Wachsproben zeigen, dass durch die Bleichung eine einheitliche orange Farbe generiert werden

kann (vgl. Probe 124; Abb. 4.26). Aufgrund dessen wird auf eine separate Abbildung verzichtet.

Tab. 4.17 Reproduktionsuntersuchungen

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
124	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	64,6	Ja
127	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	66,1	Ja
128	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	67,8	Ja
129	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	64,5	Ja
130	9-49-47,5-Tx- 0,25 -0-0-s	Orange	63,2	Ja

Zudem weisen alle Proben Inhomogenitäten an der Phasengrenzfläche Wachs/ Luft beim Erstarrungsprozess auf. Die Säurezahlen der Vergleichsuntersuchungen schwanken zwischen 63,2 und 67,8 mg KOH/ g Wachs. Der Mittelwert der Säurezahlen berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 65,24 \text{ mg KOH/ g Wachs} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Die Standardabweichung ergibt sich wie folgt:

$$s = \sqrt{\text{Varianz}} = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right)} = 1,5755 \text{ mg KOH/ g Wachs} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Unter der Annahme einer Normalverteilung der Messwerte, kann geschlossen werden, dass die erhaltenen Messwerte, mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 %, im Bereich von 65 ± 3 mg KOH / g Wachs liegen. Das bedeutet, dass zwei Messwerte um einen Wert von 6 mg KOH/ g Wachs differieren müssen, um außerhalb des Fehlerintervalls zu liegen.

Werden die Proben Nr. 124 und 125 mit den höchsten Säurezahlen miteinander verglichen, kann festgestellt werden, dass eine Verdopplung der Katalysatormenge lediglich zu einer Säurezahlsteigerung innerhalb des Fehlerintervalls führt und somit ohne nennenswerten Effekt bleibt.

Weiterhin kann aus den berechneten Ergebnissen geschlossen werden, dass der Einsatz des Katalysatorsystems einen signifikanten Effekt bei der Bleichung von Wachs mit Wasserstoffperoxid generiert. Die Säurezahlen steigen durch den Katalysator um einen Wert von 15 mg KOH/ g Wachs. Der Umsatz im Vergleich zum Referenzprodukt wächst von 25 % ohne den Zusatz eines Katalysators auf 45 % unter der Verwendung eines Katalysators. Aufgrund des nun nachgewiesenen Effektes des Katalysators sollten erneut zweistufige Synthesen unter dessen Zuhilfenahme durchgeführt werden.

4.4.6 NDC- Nachbleichung mit Waschwischschritt

In die folgenden zweistufigen Synthesen wurden weiterhin untersucht, ob die Einbindung einer Waschprozedur zwischen den beiden Oxidationen eine weitere Steigerung der Säurezahlen ermöglichen kann. Im Zuge dessen wurden die zwei Wachse, Nr. 124 und 125 nach deren Säurezahlbestimmung, der aggressiven (höhere Chromatmenge) ersten Stufe der NDC- Bleichung unterzogen. Die zuvor beschriebenen zweistufigen Synthesen (Kap. 4.3.1 und 4.3.2) erfolgten ohne die Zwischenwaschprozedur und unter Verwendung der, bei der Wasserstoffperoxidbleichung, vorgelegten Säure.

Die Ergebnisse der Nachbleichungen mit einem Zwischenwaschschritt sind in Abb. 4.27 und Tab. 4.18 dargestellt. Es resultieren hellgelbe bis weiße Wachse. Die Säurezahlen beider Proben steigen auf Werte über 100 mg KOH/ g Wachs. Es entstehen spröde Wachse, welche dem Referenzprodukt WARADUR® S (Abb. 4.37) stark ähneln.

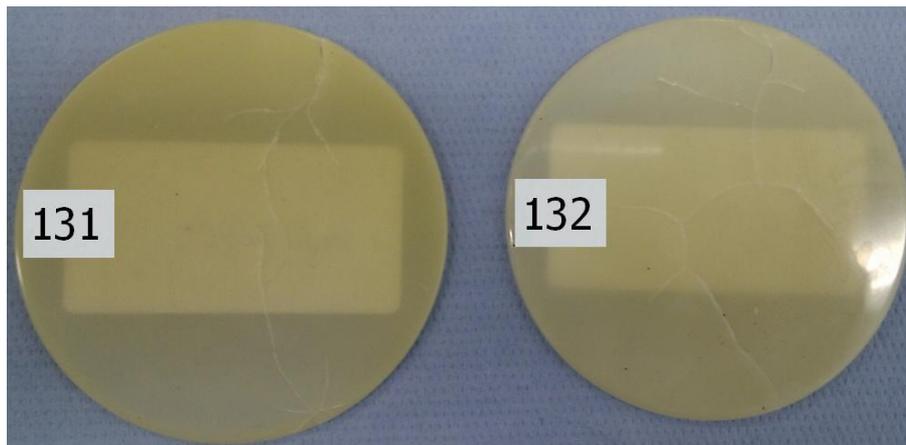


Abb. 4.27 Ergebnisse der NDC-Nachbleichung mit Waschwischenprozedur der Proben 124 und 125

Unter Berücksichtigung der bereits erwähnten Abweichungen von Labor- und Technikergenergebnisse (ca. 20%) konnte ein, dem des WARADUR[®] S, adäquates Produkt hergestellt werden. Der Umsatz beträgt bei beiden Proben etwa 70 % vom Referenzprodukt.

Werden Abweichung und Umsatz addiert, beträgt die Differenz zum Referenzprodukt 10 %. Unter den gewählten Annahmen könnte an dieser Stelle die milde Stufe der NDC- Bleichung (2.St) durch eine Wasserstoffperoxidvorbleichung ersetzt werden.

Tab. 4.18 NDC-Nachbleichung zweier Katalysatortestproben

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
131	9-49-47,5-Tx- 0,25 -1.St-s	Weiß	102,6	Nein
132	9-49-47,5-Tx- 0,50 -1.St-s	Weiß	101,5	Nein

Die Einführung von Waschsritten in das Bleichverfahren hat den Vorteil, dass nahezu kein Katalysator während der NDC- Nachbleichung vorliegt. Weiterhin wird kein Natriumdichromat durch noch vorhandenes Wasserstoffperoxid verbraucht und kann dadurch in vollem Umfang bei optimalen Prozessbedingungen (Schwefelsäurekonzentration und -menge) wirken.

Für eine großtechnische Umsetzung ist die Einführung von Waschsritten aufgrund der erheblichen Kostensteigerung jedoch uninteressant. Aus diesem Grund muss, trotz der Vorteile eines solchen Einschubs, ein alternativer Weg erschlossen werden, welcher einen direkten Anschluss der NDC- Nachbleichung ermöglicht.

4.5 Reaktionstechnische Optimierung

4.5.1 Variation der Wasserstoffperoxidzugabemethoden

Nachdem die einzelnen Prozessparameter der katalysierten Wasserstoffperoxidbleichung optimiert wurden, sollte eine Möglichkeit erschlossen werden, um Reaktionszeiten vergleichbar einer einfachen Chromatbleichung (3 h) zu realisieren. Bei den bisherigen Untersuchungen erfolgte die Zugabe des Wasserstoffperoxids „semikontinuierlich“. Das bedeutet Wasserstoffperoxid wird in fünf Teilmengen in den am Reaktor befindlichen Tropftrichter vorgelegt und dieser so eingestellt, dass ein Tropfen je Sekunde das Reaktionsgemisch erreicht. Trotz größter Sorgfalt kann keine gleichbleibende Zutropfgeschwindigkeit garantiert werden. Aus diesem Grund wurden alternativ zwei weitere Methoden getestet. Eine kontinuierliche Methode wurde durch eine Spritzenpumpe realisiert, wohingegen die diskontinuierliche Methode durch die einmalige vollständige Zugabe des Oxidationsmittels zum Reaktionsstart realisiert wurde.

In Tab. 4.19 sind die Ergebnisse aller drei getesteten Verfahrenswege zusammenfassend dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die diskontinuierliche einmalige Wasserstoffperoxidzugabe (Nr. 134) das beste Ergebnis liefert. Es resultiert eine hellere (gelbe) Farbe, verglichen zu den Proben Nr. 133 und 124. Auch ist die Säurezahl bei der diskontinuierlichen Wasserstoffperoxidzugabe am höchsten. Dieser Sachverhalt kann dadurch erklärt werden, dass durch die Zugabe der gesamten Menge des Oxidationsmittels zum Zeitpunkt null, der Bleichung/ Oxidation der Alkohole mehr Zeit zur Verfügung steht. Dieses Ergebnis führt dazu, dass für alle weiteren Untersuchungen die diskontinuierliche Methode der Wasserstoffperoxidzugabe Verwendung fand. Auch hier kann beobachtet werden, dass durch die Verwendung des Katalysators stets makroskopische Wachstumsmuster gebildet werden.

Tab. 4.19 Vergleich verschiedener Wasserstoffperoxidzugabemethoden

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
133	9-49-29-Tx-0,25-0-0- k	Orange	70	Ja
134	9-49-29-Tx-0,25-0-0- d	Gelb	73,2	Ja
124	9-49-47,5-Tx-0,25-0-0- s	Orange	64,6	Ja

Für die in Tab. 4.19 beschriebenen Untersuchungen, sowie für alle folgenden, wurde der Reaktionsansatz verringert, da durch die Zugabe der kompletten Oxidationsmittelmenge bei Reaktionsstart eine Volumenvergrößerung beobachtet wird. Dabei wurden nur noch 20 g Wachs und 29 ml Wasserstoffperoxid verwendet. Das Katalysatorsystem spielt ebenfalls eine wichtige Rolle während dieser Untersuchungen, da keine direkte Zersetzung des Wasserstoffperoxids erfolgt, sondern ein Verbrauch des Oxidationsmittels erst als Folgereaktion einsetzt, nachdem eine Oxidation am aktiven Zentrum stattgefunden hat.

Alle erhaltenen Wachse weisen helle Farben auf (Abb. 4.28). Dabei unterscheidet sich das Ergebnis der diskontinuierlichen Zugabe von den anderen beiden, da hier bereits makroskopisch Katalysatorrückstände in Form von WO_3 zu beobachten sind. Durch die Verwendung des diskontinuierlichen Verfahrens und demzufolge die Einwirkung der gesamten Menge des Wasserstoffperoxids von Beginn der Reaktion, bilden sich wasserunlösliche Katalysatorrückstände. Dieser Sachverhalt wird durch das Ergebnis der Atomemissionsspektroskopie bestätigt. So befinden sich nach dem Waschen noch 153 mg Wolfram in einem Kilogramm Wachs (Anhang III). Berechnet auf 20 g Wachs entspricht dies einem Rückstand von 3 mg pro Probe, bei einer eingesetzten Menge von 0,55 g Wolfram (etwa 0,5 %).

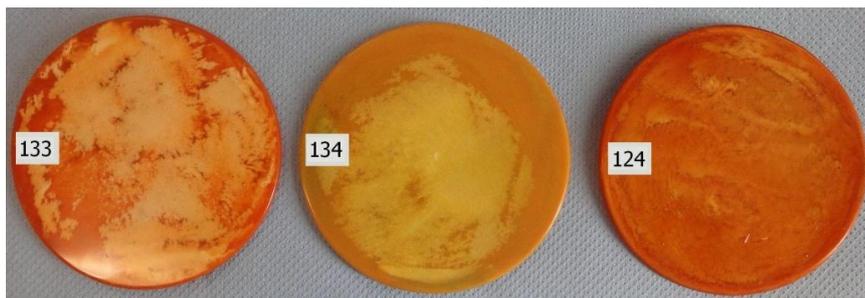


Abb. 4.28 Vergleich Zugabemethode Wasserstoffperoxid

4.5.2 Zeitvariation bei diskontinuierlicher Wasserstoffperoxidzugabe

Bereits wenige Stunden nach dem Reaktionsstart unter diskontinuierlichen Bedingungen zeichnet sich ein helles Reaktionsgemisch ab. Nach dieser Feststellung wurde die Reaktion wiederholt und nach vier Stunden beendet. Die Reaktionszeit wurde weiter, bis auf eine Stunde, verkürzt. Die erhaltenen Wachsproben (Nr. 135-

138), sowie eine Vergleichsprobe, welche ohne Katalysator der Bleichung unterzogen wurde (139), sind in Tab. 4.20 und Abb. 4.29 dargestellt.

Tab. 4.20 Zeitvariation bei diskontinuierlicher Zugabe von Wasserstoffperoxid

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
135	1 -49-29-Tx- 0,25 -0-0-d	Rötlich	54,5	Ja
136	2 -49-29-Tx- 0,25 -0-0-d	Orange	59	Ja
137	3 -49-29-Tx- 0,25 -0-0-d	Orange	62,5	Ja
138	4 -49-29-Tx- 0,25 -0-0-d	Orange	65,1	Ja
139	1 -49-29-Tx- 0 -0-0-d	Braun	39	Ja

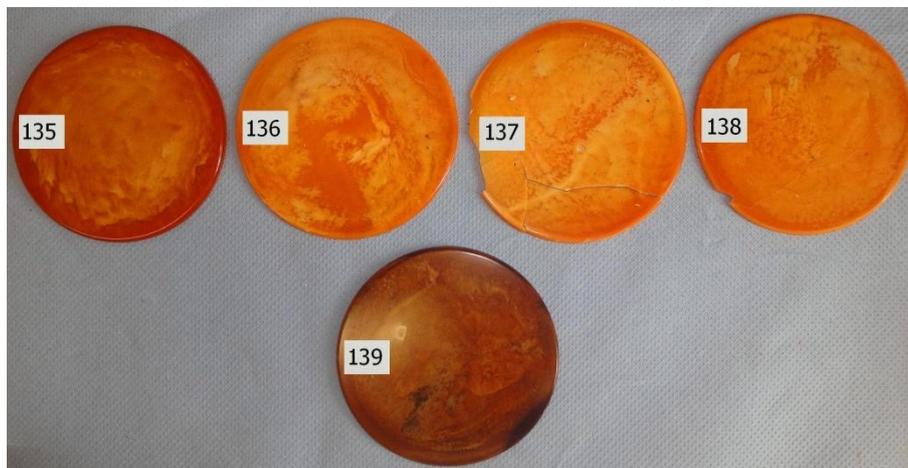


Abb. 4.29 Variation der Reaktionszeit bei diskontinuierlicher Wasserstoffperoxidzugabe

Es wird deutlich, dass eine diskontinuierliche Wasserstoffperoxidzugabe nur in Verbindung mit einem Katalysator sinnvoll ist. Die Säurezahl des Ergebnisses der Untersuchung ohne Katalysator steigt während der einstündigen Behandlung um etwa 15 mg KOH/ g Wachs, dieser Wert stellt jedoch nur eine Erhöhung der Ausgangssäurezahl ($SZ_{RMW} = 24,4$ mg KOH/ g Wachs) um ca. 60 % dar. Nimmt man das Ergebnis der Wachsdisk Nr. 69 (Tab. 4.7, $SZ = 52,3$ mg KOH/ g Wachs) als Maximum der ohne Katalysator erreichbaren Säurezahl an, so sind bereits nach einer Stunde 75 % des Oxidationsprozesses abgeschlossen. Lediglich die Farbaufhellung stimmt nicht mit der gebleichten Wachsprobe Nr. 69 überein.

Dient als Grundlage der vier Wachsproben mit Katalysator (Nr. 135- 138) der neunstündige diskontinuierliche Versuch als Säurezahlmaximum (Tab. 4.19, Nr. 134, $SZ = 73,2$ mg KOH/ g Wachs), so sind nach einer Stunde ebenfalls bereits 75 % des Oxidationsprozesses abgeschlossen. Nach vier Stunden beträgt der Umsatz bereits

89 %. Werden die Ergebnisse der erhaltenen Säurezahlen auf das WARADUR® S bezogen so können Umsätze von 26 bis 35 % erhalten werden.

Die Wachsdiskts weisen einen hellen orangenen Farbton auf (Abb. 4.29), der bereits dem Farbton der neunstündigen Untersuchungen gleicht. Bezogen auf die neunstündigen Reaktionen kann gezeigt werden, dass nach einer Stunde ca. 75 % der Oxidation abgeschlossen sind, egal ob mit oder ohne Katalysatorzugabe.

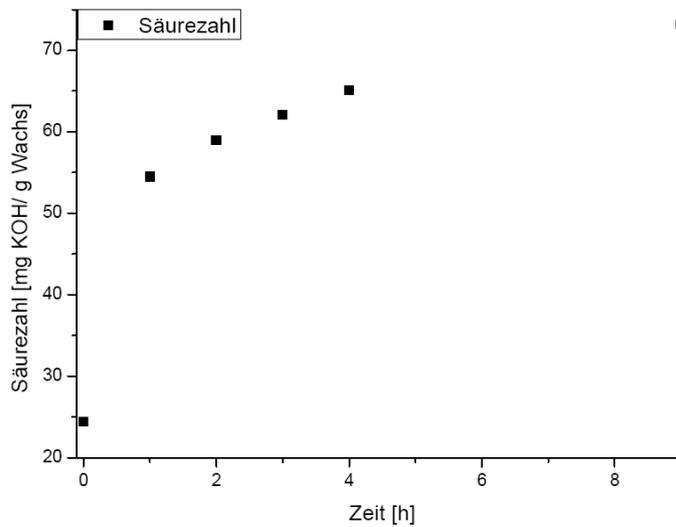


Abb. 4.30 Verlauf der Ergebnisse der Säurezahlanalyse bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und gleicher Menge an Oxidationsmittel

Die zeitabhängigen Messwerte der Säurezahlen bei der Oxidation sind in Abb. 4.30 wiedergegeben. Mit steigender Reaktionszeit verringert sich der Anstieg zwischen den einzelnen Messwerten. Es existiert ein Grenzwert der Messreihe. Daraus kann, wie bereits vorher festgestellt, geschlussfolgert werden, dass Säurezahlen wie die des WARADUR S nicht mit Wasserstoffperoxid allein erreicht werden können.

4.5.3 Variation der Wasserstoffperoxidmenge am diskontinuierlichen System

Da bis zu einer Reaktionszeit von neun Stunden die Säurezahl der Wachse weiter steigt, liegt auch zu diesem Zeitpunkt noch Oxidationsmittel unverbraucht vor. Wird die Reaktion nach einer Stunde beendet, ist der Anteil des ungenutzten Wasserstoffperoxids wesentlich höher. Daraufhin wurde geprüft, ob geringere

Mengen Wasserstoffperoxid (10- 25 mL) zu ähnlichen Ergebnissen bei einer Reaktionszeit von einer Stunde führen. Die dazu durchgeführten Untersuchungen sind in Tab. 4.21 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass erneut Wachsproben unter Ausbildung makroskopischer Wachstumsmuster erhalten werden. Alle Wachse, mit Ausnahme der Untersuchung mit 15 mL Wasserstoffperoxid, weisen einen ähnlich hellroten Farbton auf (Abb. 4.31), wie auch die Probe mit maximaler Wasserstoffperoxidmenge (Nr. 135). Der dunklere Farbton der Probe 141 ist auf Rückstände von Schwefelsäure nach der Waschprozedur zurückzuführen.

Die Säurezahlen der Wachse steigen mit Zunahme der Wasserstoffperoxidmenge leicht, erreichen allerdings ihr Maximum bereits bei 25 mL H₂O₂ (Probe 143).

Tab. 4.21 Variation der vorgelegten Wasserstoffperoxidmenge

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
140	1-49- 10 -Tx-0,25-0-0-d	Rötlich	47,9	Ja
141	1-49- 15 -Tx-0,25-0-0-d	Rot	49,6	Ja
142	1-49- 20 -Tx-0,25-0-0-d	Rötlich	52	Ja
143	1-49- 25 -Tx-0,25-0-0-d	Rötlich	56	Ja
135	1-49- 29 -Tx-0,25-0-0-d	Rötlich	54,5	Ja

Wie Tab. 4.21 zeigt, kann trotz einer Verminderung der Wasserstoffperoxidmenge auf 25ml pro 20 g Wachs ein Ergebnis mit einer höheren Säurezahl (vgl. Proben Nr. 143 und 135) erhalten werden. Die aus den Reproduzierbarkeitsuntersuchungen erhaltene Messfehlerabweichung von 3 mg KOH/ g Wachs kann erklären, warum es zu einer geringeren Säurezahl trotz höherer Wasserstoffperoxidmenge kommt. Der Umsatz von 30%, bezogen auf die Säurezahl des WARADUR® S, bleibt bei beiden Ergebnissen konstant. Durch die Verringerung der Wasserstoffperoxidmenge auf 25 mL können noch immer 75 % des Oxidationsprozesses innerhalb der ersten Stunde abgeschlossen werden können, was bei einer weiteren Verringerung nicht mehr gewährleistet werden kann. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden in den weiterführenden Untersuchungen 25 mL Wasserstoffperoxid pro Ansatz verwendet. Eine ICP- OES Analyse der Probe 143 (Anhang IV) weist einen Katalysatorrückstand von 53 mg Wolfram pro Kilogramm Wachs auf. Dies entspricht etwa 0,2 % bezogen auf die eingesetzte Wolframmenge. Es kann eine deutliche Verbesserung zum neunstündigen diskontinuierlichen Ansatz (Probe Nr. 134), worin 153 mg Wolfram

pro Kilogramm Wachs zurückbleiben, festgestellt werden (Anhang III). Innerhalb der einstündigen Reaktionszeit kommt es nicht zu einer Zersetzung des Katalysators in wasserunlösliche Rückstände. Der Katalysator kann durch die Waschprozedur entfernt werden.

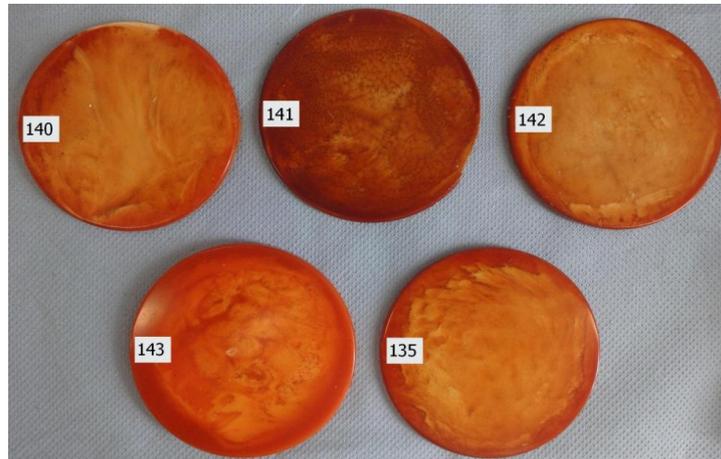


Abb. 4.31 Ergebnisse der Variation der Wasserstoffperoxidmenge innerhalb der Reaktionszeit von einer Stunde; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten

4.6 Katalysatormodifikationen am optimierten System

Die größte technologische Herausforderung homogen katalysierter Reaktionen besteht darin, den Katalysator vom Reaktionsgemisch abzutrennen. Im Fall der hier verwendeten Heteropolysäuren ist es möglich, durch den Austausch der Kationen (bspw. gegen Cäsium), schwerlösliche Salze zu fällen. Der Katalysator kann heterogenisiert werden. Durch die Generierung von Formkörpern dieser Salze wäre es möglich diese, leicht vom Reaktionsgemisch abzutrennen.

Wird ein Kationenaustausch mit Cäsium durchgeführt, kann ab einem Austauschgrad von mehr als 2 Protonen die Bildung eines Porensystems beobachtet werden. Spezifische Oberflächen bis zu $150 \text{ m}^2/\text{g}$ können dabei erzeugt werden [71].

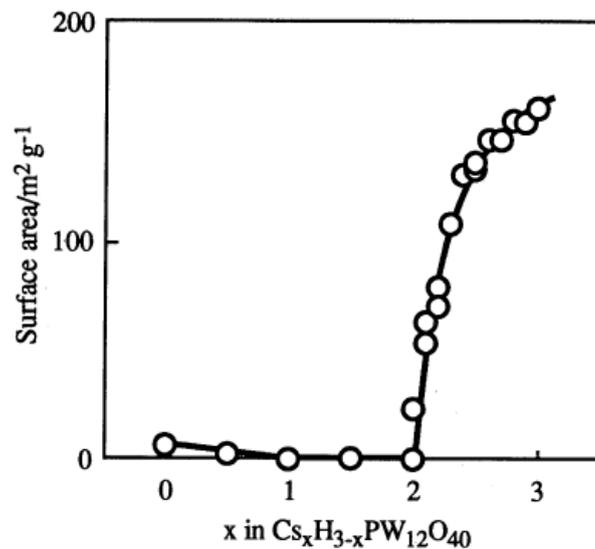


Abb. 4.32 Spezifischen Oberflächen Cäsium-substituierter Wolframatophosphorsäuren [71]

Dadurch, dass die Cäsiumsalze der Wolframatophosphorsäure selbst ein Porensystem ausbilden, erhöht sich mit dem Anstieg der Oberfläche auch die Anzahl der Koordinationsstellen für chemische Reaktionen.

4.6.1 Heterogene Katalysatorsysteme

Da Heteropolysäuren schwerlösliche Salze bilden können, wurde der Einfluss des Substitutionsgrades der ursprünglich vorhandenen Protonen gegen Cäsium, bei der Wachsbleichung untersucht. Die Prozessparameter blieben konstant, lediglich das Katalysatorsystem wurde verändert. Die Ergebnisse der Untersuchungen des modifizierten Katalysatorsystems sind in Tab. 4.25 zusammengefasst.

Tab. 4.22 Ergebnisse der Katalysatormodifizierung

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
135	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d H₃PW₁₂O₄₀	Rot	56	Ja
144	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d Cs₁H₂PW₁₂O₄₀	Orange	51,6	Ja
145	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d Cs_{1,5}H_{1,5}PW₁₂O₄₀	Rot	50,7	Ja
146	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d Cs₂H₁PW₁₂O₄₀	Orange	52,2	Ja
147	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀	Ocker	56,4	Ja
148	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d Cs₃PW₁₂O₄₀	Ocker	55,1	Ja

Trotz des Austauschs der Protonen gegen Cäsium können konstante Säurezahlen erhalten werden. Die substituierten Heteropolysäuren bleiben katalytisch aktiv. In Anhang V, Anhang VI und Anhang VII sind die Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptionsisothermen und die daraus berechneten spezifischen Oberflächen der eingesetzten Katalysatoren der Proben 144 (Cs₁H₂PW₁₂O₄₀; S_m= 34 m²/ g), 147 (Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀; S_m= 137 m²/g) und 148 (Cs₃PW₁₂O₄₀; S_m= 116 m²/g) dargestellt. Mit steigender innerer Oberfläche kann ein leichter Anstieg der Säurezahlen beobachtet werden. Die höchste innere Oberfläche (137 m²/g) erreicht der Katalysator mit einem Cäsiumgehalt von 2,5, dessen Ergebnis bei der Bleichung von Montanwachs auch die höchste Säurezahl besitzt.

Wird der Unterschied der Säurezahlen der beiden Ergebnisse mit den Katalysatoren Cs_{1,5}H_{1,5}PW₁₂O₄₀ und Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ betrachtet, resultiert eine Differenz der Säurezahlen von 5,7 mg KOH/ g Wachs. Die Differenz der beiden Messwerte befindet sich innerhalb des doppelten Fehlerintervalls der Reproduzierbarkeitsuntersuchungen, wodurch nur von einem leicht steigendem Trend der Säurezahlen gesprochen werden kann und nicht von einer signifikanten Steigerung.

Anhang VIII zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme reiner Wolframatophosphorsäure und einer durch Cäsiumionen modifizierten Heteropolysäure.

Abb. 4.33 zeigt den Vergleich der Röntgenspektren einiger substituierten Heteropolysäuren mit den Referenzreflexen der Datenbank (EVA BRUKER DIFFRAC

PLUS). Alle Reflexe entsprechen denen der hinterlegten Winkellagen, wodurch die heterogenisierten Katalysatoren zweifelsfrei identifiziert sind (vgl. Anhang IX).

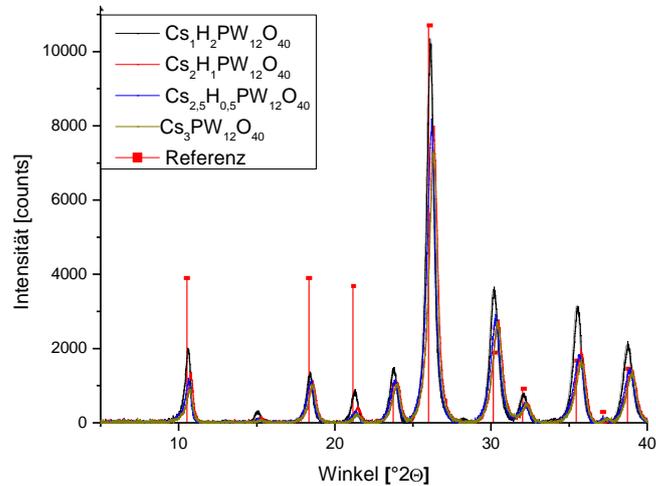


Abb. 4.33 XRD Spektren $\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

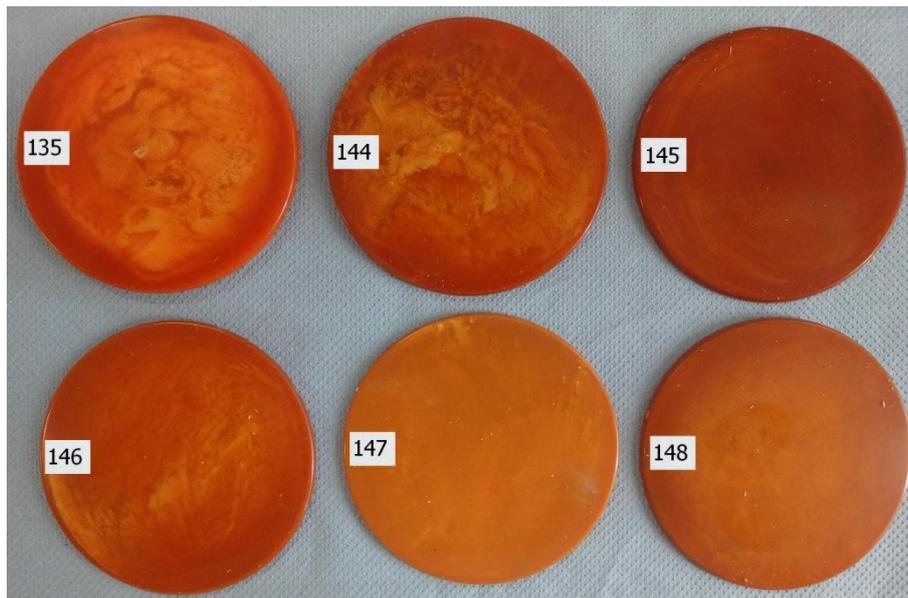


Abb. 4.34 Modifizierung der Wolframatophosphorsäure

Die Herstellung von Katalysatorformkörpern war nicht Gegenstand vorliegender Arbeit. Alle hergestellten Katalysatorpulver konnten aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit nicht quantitativ aus den Wachsen entfernt werden, sie verblieben zu großen Teilen darin. Dies zeigt sich bspw. bei Probe Nr. 147 auch makroskopisch in Abb. 4.35. Weiterhin kann beobachtet werden, dass beim Aufschmelzen der Wachse keine, wie üblich, klare Flüssigkeit entsteht. Die

Wachsproben vermitteln den Eindruck des Einschusses der weißen Katalysatorpartikel.

Eine ICP- OES Analyse der Probe 148 (vgl. Anhang X) zeigt, dass 3960 mg Wolfram pro Kilogramm Wachs im Produkt verbleiben (vgl. Rückstand unsubstituierte HPA 53 mg oder $\approx 0,2$ Ma%). Bei einem Einsatz von 0,25 mmol Katalysator verbleiben somit etwa 14,4 Ma% im Wachs. Da die Katalysatoren, außer im Fall von $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, Protonen besitzen, können diese das Ergebnis der Titration der Säurezahlen beeinflussen. Wird von ähnlichen Rückstandsmengen bei allen Untersuchungen ausgegangen, müssen die Säurezahlen entsprechend korrigiert werden. Unter der Annahme von 15 % (außer Probe 135) Katalysatorrückstand sind die korrigierten Säurezahlen in Tab. 4.23 wiedergegeben.

Tab. 4.23 Ergebnisse der Korrektur der Säurezahlen bei der Annahme eines Rückstandes von 15% der heterogenen Katalysatorsysteme

Nr.	Probenbezeichnung	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Säurezahl korr. [mg KOH/ g Wachs]
135	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	56	56
144	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	51,6	51,4
145	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	50,7	50,5
146	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	52,2	52
147	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	56,4	56,2
148	1-49-25-Tx-0,25-0-0-d $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	55,1	55,1

Sollte ein heterogenes Katalysatorsystem für die Umsetzung des Verfahrens in den industriellen Maßstab benötigt werden, so muss eine Möglichkeit gefunden werden, den Katalysator leachingstabil auf einen Träger zu immobilisieren oder direkt zu einem Pellet zu pressen.

Im Fall von $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ als Katalysator kann ein Umsatz von 30 % (Steigerung der Säurezahl um 32 mg KOH/ g Wachs) bezogen auf das Referenzprodukt WARADUR[®] S erzielt werden. Daraus bleibt zu schlussfolgern, dass der im Katalysezyklus *in situ* gebildete vierkernige Wolframkomplex für die katalytische Aktivität verantwortlich ist (vgl. Abb. 2.9), nicht die aciden Zentren der Heteropolysäure. Durch die Erhöhung der inneren Oberfläche des Katalysators und die damit verbundene größere Anzahl freier Koordinationsstellen kann auf eine Erhöhung der Anzahl der katalytisch aktiven Spezies geschlossen werden, wodurch

der leichte Trend zur Erhöhung der Säurezahlen innerhalb der Messreihe (mit steigendem Cäsium-Substitutionsgrad) erklärt werden kann.

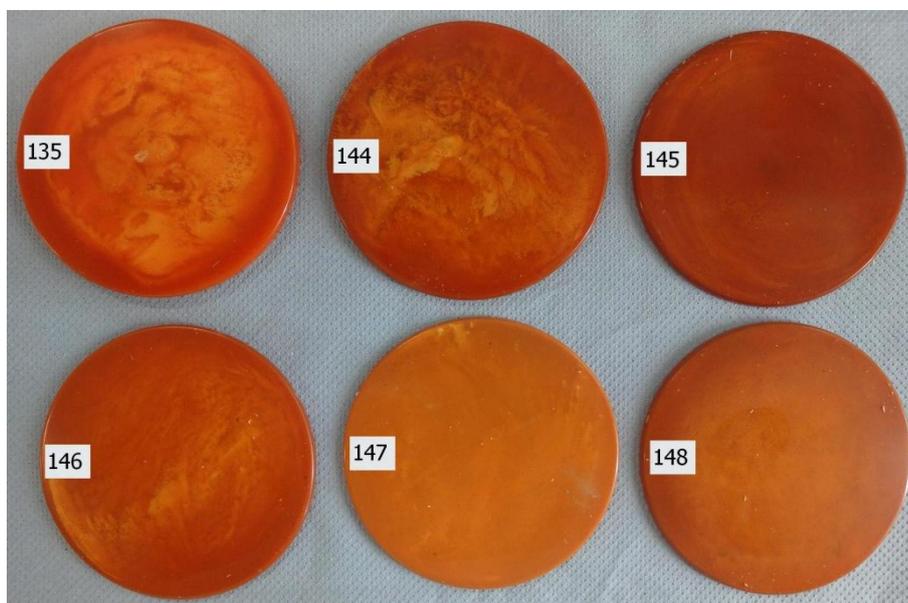


Abb. 4.35 Modifizierung der Wolframato-phosphorsäure

4.6.2 Anionensubstituierte Katalysatoren

Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften des Katalysatorsystems zu verändern besteht darin, dessen Anion zu modifizieren. Dabei können nicht nur die oktaedrisch gebundenen Metallatome, sondern auch das Zentralatom der Kegginstruktur ausgetauscht werden. Durch die Substitution von Wolfram beispielsweise gegen Molybdän kann das Reduktionspotential (gegen eine Ag/ AgCl Elektrode, vgl. [65]) des Katalysators variiert werden.

Im Standardsystem der Oxidation sind hierfür drei Katalysatorsysteme ($H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ und $H_4PMo_{11}VO_{40}$) untersucht worden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.24 und Abb. 4.36 veranschaulicht. Nicht alle Katalysatoren sind kommerziell erhältlich. So wurden die drei verwendeten Katalysatoren $H_4SiMo_{12}O_{40}$ und $H_4PMo_{11}VO_{40}$ synthetisiert. Anhand ihrer Röntgenstrukturanalysen (Anhang XI- Anhang XIII) sowie Infrarotspektren (Anhang XIV- Anhang XVI) wurden alle Katalysatoren charakterisiert und konnten Anhand der vorliegenden Referenzwerte zweifelsfrei zugeordnet werden.

Tab. 4.24 Einfluss Reduktionspotential auf Oxidation / Bleichung von Montanwachs

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
135	1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₃PW₁₂O₄₀	Orange	56	Ja
149	1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₄SiMo₁₂O₄₀	Braun	55,9	Ja
150	1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₃PMo₁₂O₄₀	Orange	59,1	Ja
151	1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₄PMo₁₁VO₄₀	Schwarz	35,8	Nein

**Abb. 4.36 Katalysatormodifizierung Reduktionspotential**

Besonders fällt das Ergebnis der Untersuchung mit $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ (Nr. 151) auf. Hier entspricht die entstandene Säurezahl den Säurezahlen der Wachsproben, die ohne Katalysator oxidiert werden (vgl. Abb. 4.29; Nr. 139). Der Katalysator führt zu einer Zersetzung des Wasserstoffperoxids zu Wasser und Sauerstoff. Dadurch wird das Produkt von makroskopischen Inhomogenitäten befreit, jedoch kann keine optische Aufhellung des Wachses, was selbst ohne Katalysator in einer Stunde ansatzweise möglich ist (vgl. Farbe Probe Nr. 137= braun), erreicht werden. Wie aus Vorversuchen bekannt, kann hier erneut bewiesen werden, dass nicht alle in der Literatur beschriebenen Oxidationskatalysatoren in der Lage sind, Rohmontanwachs optisch aufzuhellen und/ oder dessen Säurezahlen zu steigern. Wasserstoffperoxid wird unter starkem Schäumen zersetzt. Wie bereits erwähnt neigen Vanadiumkatalysatoren dazu, Radikale zu bilden. Dadurch wird der Weg des Elektronenübergangs bei einer Redoxreaktion unterbunden. Der gebildete Sauerstoff sowie die entstandenen Radikale stellen eine mögliche Ursache für die Entfernung der makroskopischen Muster in der erhaltenen Probe dar, da auch bei Untersuchungen mit Luftsauerstoff Wachse ohne makroskopische Inhomogenitäten erhalten werden konnten. Dahingegen weisen alle anderen Wachsproben der Messreihe zum Teil starke makroskopische Inhomogenitäten aber teilweise hellere

Farbtöne auf. Die anderen Katalysatorsysteme promotieren scheinbar nicht nur die Alkoholoxidation, sondern auch die Zersetzung der farbgebenden Substanzen.

Das Reduktionspotential der verwendeten Katalysatoren gegenüber einer Ag/ AgCl-Elektrode steigt innerhalb der Messreihe von $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nach $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ immer weiter an, was mit einem sinkenden Oxidationspotential einhergeht. Dabei liegt das Reduktionspotential des ersten Elektrons einer Ag/ AgCl-Elektrode von Wolframatophosphorsäure bei etwa -0,5 V. Die mit Vanadium modifizierte Heteropolysäure hingegen weist ein Potential von +0,261 V auf. Wie die Wolframatophosphorsäure besitzen auch die beiden anderen Katalysatorsysteme der Probenreihe negative Reduktionspotentiale (vgl. Abb. 2.10, S. 34) und somit die Tendenz Elektronen abzugeben, leichter oxidiert zu werden. Es kann geschlussfolgert werden, dass diese Eigenschaft des Katalysators nötig ist, um im System Wachs/ Schwefelsäure eine Erhöhung der Säurezahlen zu ermöglichen. Dies geht auf die Eigenschaft der oxidierten Katalysatorspezies, welche in der Lage ist in der Folgereaktion den zuvor bei der Oxidation aufgenommenen Sauerstoff an den zu oxidierenden Alkohol abzugeben. Auch die Dunkelstoffe des Wachses werden oxidiert, was zu einer optischen Aufhellung führt. Allerdings kann kein Rückschluss auf positive Ergebnisse erfolgen, wenn man allein vom Reduktionspotential der entsprechenden Heteropolyverbindung im Bezug auf eine Silber/ Silberchlorid-Elektrode ausgeht.

Mit dem Katalysator Molybdato-phosphorsäure konnte ein System erschlossen werden, welches ebenfalls in der Lage ist, ein ähnlich hellfarbiges Wachs mit einer hohen Säurezahl zu erzeugen. Eine Rückstandsanalyse mittels ICP-OES ergab, dass nur 2,72 mg Katalysator pro Kilogramm Wachs im Produkt verbleiben (vgl. Anhang XVII). Dies entspricht einem Katalysatorrestgehalt von zirka 0,02 %. Im Vergleich zum Rückstand einer Wolframatophosphorsäure (vgl. 0,2 %; S. 82) ist diese Menge um den Faktor 10 geringer. Ein Vorteil, der auf die bessere Löslichkeit von Molybdato-phosphorsäure in Wasser (>250 g/ L) zurückzuführen ist. Wolframatophosphorsäure besitzt hingegen nur eine Löslichkeit von ca. 200 g/ L. Allerdings neigt die Molybdänverbindung eher zur Zersetzung (Beginn bei ca. 190°C) und weist eine geringere Lagerstabilität auf als Wolframatophosphorsäure. Dies sind

zwei erhebliche Nachteile, die gegen eine Verwendung dieses Katalysatorsystems sprechen.

Die etwas dunklere Farbe des, mit Molybdätophosphorsäure als Katalysator, gebleichten Waxes, sowie eine im Bereich der Standardabweichungen liegende Säurezahl geben dem etwas preisgünstigeren System (Preis Sigma Aldrich für 100 g Substanz zur Mikroskopie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ = 58 €; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ = 88 €), welches Heteropolywolframsäure als Katalysator verwendet, den Vorrang. Um ähnliche Ergebnisse hinsichtlich des Katalysatorrückstandes auch beim Wolframsystem zu erreichen, ist lediglich ein preiswerter zusätzlicher Waschschrift in die Aufreinigung des Waxes zu integrieren.

4.7 Zweistufige Verfahren am optimierten System mit Katalysator

Da das Katalysatorscreening nicht zur gewünschten Steigerung der Säurezahlen führte, wurde das zuvor verwendete Wolframatophosphorsäuresystem als Standardsystem für die Vorbleichung gewählt. Dem vorgebleichten Wachs wurde dann eine *in situ* NDC- Nachbleichung angeschlossen. Zur vollständigen Entfernung des Wasserstoffperoxids diente die Haltezeit zwischen beiden Systemen. Diese wurde von zwei bis maximal 15 Stunden variiert. Die erhaltenen Ergebnisse der NDC-Nachbleichung der milden und aggressiven Stufe sind in Tab. 4.25 zusammengefasst.

Tab. 4.25 Zweistufige Synthesen auf Basis des optimierten Systems

Nr.	Probenbezeichnung	Farbe	Säurezahl [mg KOH/ g Wachs]	Inhomogenitäten
152	1-49-25-Tx-0,25- 2h-1.St-d	Gelbgrün	103,4	Nein
153	1-49-25-Tx-0,25- 3h-1.St-d	Gelb	105,6	Nein
154	1-49-25-Tx-0,25- 4,5h-1.St-d	Gelb	106,2	Nein
155	1-49-25-Tx-0,25- 15h-1.St-d	Weiß	118,7	Nein
156	1-49-25-Tx-0,25- 2h-2.St-d	Gelb	102,2	Ja
157	1-49-25-Tx-0,25- 4,5h-2.St-d	Gelb	107,1	Ja
158	WARADUR S	Weiß	139	Nein

In Tab. 4.25 wird deutlich, dass unter der Verwendung der aggressiven ersten Stufe der Chromnachbleichung, Wachse ohne makroskopische Inhomogenitäten hergestellt werden können. Wird die milde Stufe der Nachbleichung verwendet sind die Wachstumsmuster deutlich zu erkennen. Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zu den Ergebnissen der Vorbleichung ohne Katalysatorzusatz dar (vgl. Tab. 4.9 sowie Abb. 4.17), da diese frei von Inhomogenitäten sind. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Katalysator dafür verantwortlich ist, dass bei der Verwendung der geringeren NDC- Menge die Oxidation bestimmter Bestandteile der Wachse verhindert wird.

Die Farben der resultierenden Wachsproben (vgl. Abb. 4.37) unterscheiden sich von den orangen Farbtönen, die ohne eine Nachbleichung erhalten werden können (bspw. Abb. 4.29, S. 90). Allerdings ist festzustellen, dass die Proben der Nummern 150- 152 trotz einer Ausdehnung der Waschprozedur (fünf- bis sechsmaliger Einsatz von verdünnter Schwefelsäure) nicht chromfrei hergestellt werden können, was zu gelben bzw. gelbgrünen Farbtönen führt. Die Ergebnisse der schonenden NDC-

Nachbleichung wurden ebenfalls der längeren Waschprozedur unterzogen. Es resultieren zwar hellere gelbe Farben, die jedoch ebenfalls noch auf Rückstände von Chrom deuten oder das geringere Oxidationsvermögen der kleineren NDC- Menge darstellen.

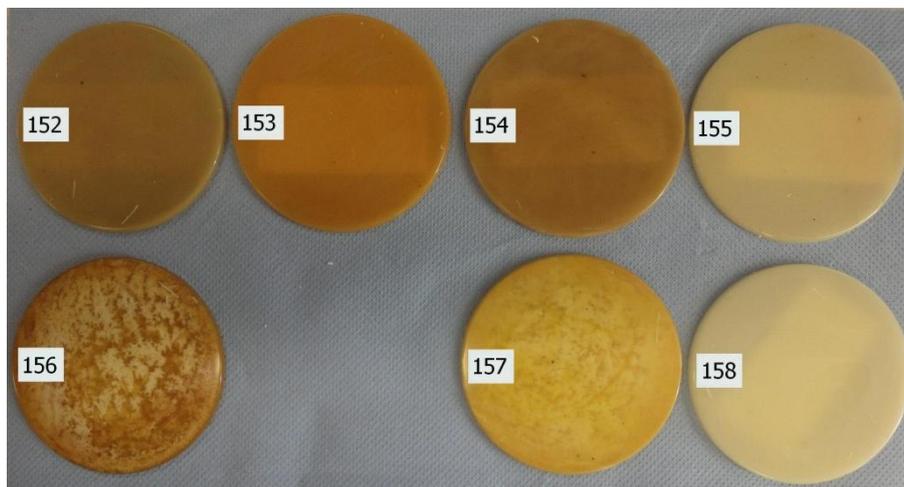


Abb. 4.37 Zweistufige Synthese auf Basis der optimierten Wasserstoffperoxidvorbleichung

Abb. 4.37 zeigt die erhaltenen Wachsproben, deren helle Farbtöne teilweise denen des Zielproduktes WARADUR[®] S ähneln. Unter alleiniger Berücksichtigung der Farbe der Wachsprodukte, kann die Untersuchung mit dem Aufsatz einer ersten Stufe der NDC Bleichung nach einer 15 stündigen Haltezeit als bestes Ergebnis der mit Wasserstoffperoxid vorgebleichten Produkte angesehen werden. In diesem Fall resultiert eine Farbe gleich der des Referenzproduktes.

Hervorzuheben sind die in dieser Messreihe erhaltenen Säurezahlen aller Wachsproben, welche alle Werte über 100 mg KOH/ g Wachs annehmen. Sowohl für die aggressive als auch für die milde NDC-Nachbleichung wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Die Säurezahl der Probe 155 liegt 10 % unter der des WARADUR[®] S, der Umsatz beträgt somit 82 %. Das Ergebnis stellt die höchste Säurezahl aller im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen dar. Ein sehr gutes Ergebnis, welchem allerdings eine Reaktionszeit von 20 Stunden zugrunde liegt. Eine technisch schwer zu realisierende Reaktionszeit, bezieht man sich auf eine Standardreaktionszeit von etwa 9 Stunden für eine zweifache NDC-Bleichung.

Unter Berücksichtigung aller Verfahrensparameter wird daher die Wachsprobe Nummer 157 als bestes Ergebnis aller Untersuchungen angesehen. Diese Probe

konnte innerhalb einer Reaktionszeit von 8,5 Stunden hergestellt werden. Zudem konnte bei der NDC- Nachbleichung die milde zweite Stufe verwendet werden, wodurch die Einsatzmenge an Natriumdichromat um mehr als 40 %, im Vergleich zur harschen Stufe, verringert werden kann. Es resultiert ein hellgelbes Wachs mit einer Säurezahl von 107,1 mg KOH/ g Wachs. Bezogen auf die Säurezahl des Referenzproduktes WARADUR® S entspricht dies etwa 77 %, was einem Umsatz von 72 % entspricht. Im technischen Maßstab können stets etwa 20 % höhere Säurezahlen als im Labor erzielt werden. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben die erste Stufe der einer NDC-Bleichung durch eine Vorbleichung mit Wasserstoffperoxid zu ersetzen.

Die beiden besten Wachsproben der letzten Messreihe (Probe 155 [1.St.] und 157 [2.St.]) wurden atomspektroskopisch per ICP- OES untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.26 (vgl. Anhang XVIII und XIX) zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.26 ICP- OES Ergebnisse der zweistufigen Synthesen

Nr.	Probenbezeichnung	Prüfpunkt	Ergebnis [mg/kg]	Vorschrift
155	1-49-25-Xx-0,25-15h-1.St-d	Chrom	< 2	DIN EN ISO 17294-2
		Wolfram	50,6	DIN EN ISO 11885
157	1-49-25-Xx-0,25-4,5h-2.St-d	Chrom	154	DIN EN ISO 17294-2
		Wolfram	39	DIN EN ISO 11885
158	WARADUR® S	Chrom	< 2	DIN EN ISO 17294-2

Die Ergebnisse zeigen, dass die Wachsprobe Nummer 155 vollständig chromfrei gewaschen werden konnte, wie auch der industrielle Standard WARADUR® S. Es verbleiben allerdings etwa 50 mg Wolfram in einem Kilogramm Produkt, was dem Messwert der ICP- OES Analyse der Probe 143 (vgl. Anhang IV), welche ohne Nachbleichung hergestellt wurde, entspricht. Vergleichend dazu liefert Probe 155 schlechtere Ergebnisse. Die Probe konnte nicht chromfrei gewaschen werden, es verbleiben über 150 mg Chrom in einem Kilo Wachs. Der Messwert für den Wolframrückstand in der Probe sinkt hingegen leicht auf etwa 38 mg pro Kilogramm Wachs.

Das bedeutet, dass die Aufarbeitung der schonend nachgebleichten Produkte als schwieriger angesehen werden kann, da nach gleicher Aufarbeitung mehr Rückstände im Wachs verbleiben.

5 Zusammenfassung

Die derzeit industriell angewendeten Verfahren zur oxidativen Wachsbleichung haben alle die Verwendung von Natriumdichromat in Schwefelsäure als Oxidationsmittel gemeinsam. Durch die Anwendung von Chrom(VI) als Oxidationsmittel entsteht eine Chrom(III)-Salzlösung. Dieses anfallende Nebenprodukt kann u. a. zum Gerben von Leder weiterverwendet werden.

Chromschwefelsäure ist eine extrem toxische Substanz. Nach der CLP Verordnung der EU (EG-Nr. 1272/2008) wird sie als mutagen, karzinogen und reproduktionstoxisch eingestuft. Die Verwendung eines extrem toxischen Oxidationsmittels sowie instabile Absatzmärkte für Nebenprodukte und steigende Rohstoffpreise sind Motivation, nach einem alternativen Bleichprozess zu suchen. Schwerpunkte der Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit waren dabei:

- Vollständige oder partiellen Reduzierung der Chrom(VI)-Menge
- Erzeugung eines Säurewachses mit weißer bis gelber Farbe
- Keine Salzerzeugung während der Reaktion
- Nach Möglichkeit Nutzung eines einstufigen Verfahrens.
- Patentfreiheit.

Unter den vorgegebenen Auflagen sowie basierend auf einer umfangreichen Literatur- und Patentrecherche wurde Wasserstoffperoxid als Alternative zur Chromschwefelsäure als ein geeignetes Oxidationsmittel zur Wachsbleichung ausgewählt. Bereits im Jahr 1927 wurde ein Verfahren zur unkatalysierten Bleichung von Rohmontanwachs mit Wasserstoffperoxid beschrieben [46]. Gelingt mit diesem Bleichverfahren, unter Einsatz eines Katalysators, die Herstellung von Säurewachsen, so wäre dieser Bleichprozess wesentlich umweltfreundlicher und patentrechtlich schützenswert.

Um eine Bleichung von Wachsen mit Wasserstoffperoxid durchzuführen, ist die Verwendung von Schwefelsäure unabdingbar. Schwefelsäure führt zu einer Quellung des Waxes und ermöglicht die säurekatalysierte Esterhydrolyse. Dadurch wird es möglich, die gebildeten Alkohole zu oxidieren und vorhandene Dunkelstoffe zu

bleichen. Der Bleichprozess selbst stellt dabei einen Parameterraum dar, dessen Parameter vor der Verwendung eines Katalysators untersucht wurden.

Das ermittelte System zeichnet sich durch eine Reaktionszeit von 9 Stunden, eine Anfangssäurekonzentration von 45 % und einer Wasserstoffperoxidmenge von 35 mL pro 25 g Wachs aus. Das Wachs zu Schwefelsäure Verhältnis beträgt dabei eins zu sechs.

Im Anschluss an die Untersuchung des Parameterraums ohne Katalysatorsystem erfolgte ein Angleichen der Prozessbedingungen an die Bleichbedingungen des Industrieprozesses. Dabei wurden ein anderes Verhältnis Wachs zu Schwefelsäure, sowie eine andere Anfangssäurekonzentration festgelegt.

Die oben genannten Bedingungen für ein neues Verfahren schlossen einen zweistufigen Prozess sowie die Verwendung von NDC zur Nachbleichung nicht völlig aus. Zur Erzeugung von WARADUR[®] S Wachsen werden ebenfalls mehrere Prozessstufen benötigt. Es wurde der Wasserstoffperoxidvorbleichung eine *in situ* NDC- Nachbleichung angeschlossen. Die zweistufigen Prozesse Wasserstoffperoxid/ Natriumdichromat konnten Wachse mit deutlich gestiegenen Säurezahlen und sehr hellen gelben, nahezu weißen Farben erzeugen. Eine Substitution der milden Stufe der NDC- Bleichung ist dadurch, bereits ohne die Verwendung eines Katalysators, möglich, jedoch nicht patentrechtlich schützenswert.

Dieses bekannte System, mit Wasserstoffperoxid zur Vorbleichung, diene laut der Literaturreferenz [44] dazu, helle Wachse mit nahezu nativen Eigenschaften zu generieren. In vorliegender Arbeit resultierte jedoch ein Säurewachs, welches dahingehend weiter untersucht wurde, ob durch die Verwendung eines Katalysators eine weitere Verbesserung der oxidativen sowie bleichenden Wirkung des Wasserstoffperoxids möglich ist. Durch Optimierung der Schwefelsäureanfangskonzentration auf 49 %, der Wasserstoffperoxidmenge auf 47,5 mL und der Menge von 0,25 mmol Wolframatophosphorsäure pro 33 g Wachs bei gleichbleibender Reaktionszeit konnten um etwa 15 mg KOH/ g Wachs gestiegene Säurezahlen und ein hellerer Farbton generiert werden. Die

Rückgewinnung des Katalysators war bei Abschluss der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Reproduzierbarkeitsuntersuchungen der Wasserstoffperoxidbleichung führten zu der Erkenntnis, dass ausgehend von einer Normalverteilung mit 95 % Wahrscheinlichkeit der Messwert der Säurezahlen mit einem Fehler von ± 3 mg KOH/ g Wachs behaftet ist.

Durch eine anschließende NDC- Nachbleichung des optimierten Systems wurde erstmalig Wachse mit einer Säurezahl von mehr als 100 mg KOH/ g Wachs und einer weißen Farbe erhalten. Die Produkte ähneln stark dem WARADUR[®] S. Es konnte allerdings noch keine vollständige Übereinstimmung von Farbe und Säurezahl erreicht werden.

Im Mittelpunkt der weiteren Untersuchungen stand die Optimierung der reaktionstechnischen Aspekte. Mit Hilfe der diskontinuierlichen Zugabe des Wasserstoffperoxids wurde das beste Ergebnis erzielt. Allerdings ging diese Reaktion mit der Zersetzung der Wolframatophosphorsäure zu Wolframoxid einher. Der Katalysator wird durch die lange Einwirkzeit zerstört. Da sich unter diesen Bedingungen schnell eine sehr helle Farbe der Reaktionssuspension zeigte, wurde die Reaktionszeit bis auf eine Stunde verkürzt. Bezogen auf eine neunstündige Reaktion konnten so binnen einer Stunde 75 % des Oxidationsprozesses abgeschlossen werden. Im Hinblick auf eine *in situ* NDC- Nachbleichung wurde die Wasserstoffperoxidmenge variiert und festgestellt, dass auch hier eine Verringerung der Menge möglich ist. Dadurch konnten Reaktionszeit (1h) und Wasserstoffperoxidmenge (25 mL auf 20 g Wachs) reduziert werden.

Das Katalysatorsystem wurde im Folgenden gezielt modifiziert. Dabei wurden der Katalysator durch Kationenaustausch gefällt und durch Substitutionen innerhalb der Keggin- Struktur, bezüglich unterschiedlicher Reduktionspotential gegen eine Ag/AgCl- Elektrode, modifiziert. Durch gefällte Katalysatoren konnten Wachse mit ähnlichen Säurezahlen wie mit einem unmodifizierten Katalysator hergestellt

werden. Katalysatoren mit substituierten Keggin- Strukturen erzeugten ebenfalls Wachse ohne gesteigerte Säurezahlen oder eine Farbaufhellung. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass auch Molybdätophosphorsäure in der Lage ist akzeptable Bleich- sowie Oxidationsergebnisse zu erzielen.

Abschließend wurden zweistufige Synthesen mit verkürzter Reaktionszeit und unter Verwendung einer *in situ* NDC- Nachbleichung durchgeführt. Dabei entstanden helle aber größtenteils gelbe Wachse. Die Säurezahlen lagen durchgehend über 100 mg KOH/ g Wachs. Besonders hervorzuheben ist die Untersuchung mit einer Haltezeit von 4,5 Stunden und der aufgesetzten zweiten Stufe der NDC- Bleichung. Hier konnte mit einer milden NDC-Nachbleichung innerhalb von 8,5 Stunden ein helles gelbes Wachs mit einer Säurezahl von etwa 110 mg KOH/ g Wachs erzeugt werden. Wird einer NDC- Bleichung eine Reaktionszeit von 3 Stunden zugrundegelegt, so beträgt der Unterschied der Reaktionszeit lediglich 2,5 Stunden. Jedoch resultiert dadurch eine Ersparnis von über 50 % Natriumdichromat. Die aggressive Stufe der NDC- Bleichung könnte so vollständig ersetzt werden.

Das in dieser Arbeit eruierte Verfahren zur Bleichung und Oxidation von Rohmontanwachs ist ein Zweistufenprozess. Im ersten Teil des Prozesses wird eine homogen katalysierte Oxidation mit Wasserstoffperoxid durchgeführt. Eine Haltezeit sowie eine Chromatnachbleichung werden dem ersten Prozessschritt angeschlossen. Dadurch kann ein Säurewaxes ähnlich dem Referenzprodukt WARADUR® S innerhalb industrieähnlicher Reaktionszeiten hergestellt werden. Durch den Einsatz des erhaltenen Oxidationssystems können mehr als 50 % der bisher verwendeten toxischen Natriumdichromats eingespart werden.

6 Ausblick

Der im Labormaßstab gefundene Weg zur Vorbleichung von Rohmontanwachs mit Wasserstoffperoxid zeigt, dass eine vollständige Substitution von Natriumdichromat zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich ist. Erst durch eine zweistufige Oxidation können Produkte, die denen der Referenz WARADUR[®] S ähneln, erhalten werden. Um adäquate Reaktionszeiten der Wasserstoffvorbleichung zu realisieren, ist ein Katalysatorsystem vom Typ Wolframatophosphorsäure unabdingbar. Dieses Katalysatorsystem liegt homogen verteilt in der Wachs- Schwefelsäure- Emulsion vor. Aus toxikologischen und kommerziellen Gründen muss für zukünftige industrielle Anwendungen ein heterogenes, rückgewinnbares Katalysatorsystem entwickelt werden. Dabei sollte die Abtrennung in der Haltezeit zwischen beiden Bleichungen stattfinden, da durch den Zusatz von Natriumdichromat das Katalysatorsystem zerstört wird.

Erste Untersuchungen der Immobilisierung wurden durchgeführt. So kann durch einen Kationenaustausch mit Cäsiumionen die Bildung von wasserunlöslichen kolloidalen Partikeln beobachtet werden. Diese besitzen teilweise noch acide Zentren, eine hohe innere Oberfläche und liegen so während der Reaktion als heterogener Katalysator vor. Eine Überführung der Katalysatorpartikel in Formkörper durch Tablettierung war nicht möglich. Der Katalysator musste daraufhin in Form der gefällten Partikel eingesetzt werden, welche aufgrund der fehlenden Löslichkeit in Wasser zu einem großen Teil (etwa 14 %) im Wachs verbleiben. Aufgrund fehlender toxikologischer Untersuchungen kann dadurch eine Lebensmittelechtheit des Produktes nicht gewährleistet werden. Auch das vollständig durch Cäsium substituierte Katalysatorsystem ist in der Lage, Wachse mit hellen Farben und gesteigerten Säurezahlen zu generieren. Es kann aber nur dann großtechnisch eingesetzt werden, wenn diese Verbindungen in abriebfeste Formkörper überführt werden können.

Ein alternativer Weg zur Immobilisierung von Wolframatophosphorsäure stellt der Zusatz dieser zu Sol- Gel- Syntheseansätzen dar. Allerdings können bisher nur

maximal 5 Ma% Heteropolysäure pro Sol- Gel- Ansatz eingeschlossen werden. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der Katalysator leachingstabil an/in der Oberfläche des Porensystems immobilisiert vorliegt. Eine zweckmäßige Verwendung dieses Katalysatorsystems ist daher nur eingeschränkt möglich, da die generierten Formkörper ein zu geringes Verhältnis von Katalysatormasse zu Volumen besitzen. Könnte die Menge an immobilisierter HPA durch leicht abgeänderte Sol-Gel-Systeme gesteigert werden, sollte diese Alternativroute ebenfalls untersucht werden.

Ziel weiterer Betrachtungen ist die Vergrößerung des Maßstabs, das so genannte „scale up“. Weiterführende Untersuchungen, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, zeigten, dass eine Ansatzvergrößerung auf das fünffache Volumen problemlos realisierbar ist. Die Überführung in eine Miniplantanlage ist der nächste Schritt in Richtung industriellen Anwendung.

Ziel aller Vorschläge ist es, den neu aufgezeigten Weg der Bleichung und Oxidation von Rohmontanwachsen weiter zu optimieren um letztlich ein Chrom(VI) freies, umweltschonendes und kostengünstiges Alternativverfahren zu etablieren und damit einen Beitrag zur „green chemistry“ zu leisten.

7 Literaturverzeichnis

- [1]. **Lexikonredaktion des VEB Bibliographisches Institut Leipzig.** Enkaustik. [Buchverf.] H. Göschel. *Meyers Neues Lexikon*. Leipzig : s.n., 1972, Bd. 4, S. 277.
- [2]. *Enkaustische Maltechniken. Ein Versuch zur Rekonstruktion anhand von Quellen.* **Wunderlich, C. Heinrich.** 2/2000, *Restauro*, S. 110-115.
- [3]. **Borg, Barbara.** *Mumienporträts: Chronologie und kultureller Kontext*. Mainz : von Zabern, 1996.
- [4]. **DGF, Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaften;** *DGF - Einheitsmethoden, Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen*. Stuttgart : Wissenschaftliche Verlags Gesellschaft, 1974.
- [5]. **Lexikonredaktion des VEB Bibliographisches Institut Leipzig.** Wachs. [Buchverf.] G. Göschel. *Meyers Neues Lexikon*. Leipzig : s.n., 1972, Bd. 14, S. 632-633.
- [6]. **Leipzig, VEB Bibliographisches Institut.** *Meyers Neues Lexikon*. Leipzig : VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1974.
- [7]. **GmbH, Sasol Wax.** *Hartparaffin*. Hamburg : Sasol Wax GmbH, 2011.
- [8]. **Ullmanns.** *Enzyklopädie der Technischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH, 1983.
- [9]. **Ivanovszky, L.** *Wachs-Enzyklopädie*. Augsburg : Verlag für chem. Industrie H. Ziolkowsky, 1954. Bd. I.
- [10]. **ROMONTA GmbH .** *inform*. Amsdorf : s.n., 2007.
- [11]. **AG, ROMONTA Bergwerks Holding.** Romonta - Wachs und mehr- Produkte. [Online] ROMONTA Bergwerks Holding AG. [Zitat vom: 2012. September 26.] <http://www.wachs-und-mehr.de/index.php/de/produkte>.
- [12]. **Völpker Spezialprodukte GmbH.** Völpker. [Online] Völpker Spezialprodukte GmbH. [Zitat vom: 21. März 2012.] <http://www.voelpker.com/spezialwachse.html>.
- [13]. **Hagen, J.** *Technische Katalyse - Eine Einführung*. Mannheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996. 3-527-28723-X.
- [14]. **Gottschalk, C., Libra, J. A. und Saupe, A.** *Ozonation of Water an Waste Water*. Weinheim : Wiley VCH, 2000. 352-7-628-933.

- [15]. **Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.** *Umweltverträgliche Holzaufschlußverfahren : wissenschaftliche Studie.* Münster : Landwirtschaftsverlag, 1997. 3-7843-2877-6.
- [16]. **Schirmer, Dr. Robert.** *Verfahren zur oxydativen Bleichung von Esterwachsen, insbesondere von Montanwachs. 1184748* Deutschland, 6. Juli 1962.
- [17]. **Europäische Gemeinschaft.** VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008. *Über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen.* Brüssel : Europäische Gemeinschaft, 2008.
- [18]. **Europäische Gemeinschaft.** *Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des europäischen Parlaments und Rates.* Brüssel : Europäische Gemeinschaft, 2006.
- [19]. **Europäische Gemeinschaft.** *Richtlinie 67/548/EWG, Anhang I.* Brüssel : Europäische Gemeinschaft, Stand RL 2004/73/EG.
- [20]. **Europäische Gemeinschaft.** *Richtlinie 67/548/EWG, Anhang IV.* Brüssel : Europäische Gemeinschaft, Stand RL 2004/73/EG.
- [21]. **Bundesministerium der Justiz.** www.gesetze-im-internet.de. *Arbeitsschutzgesetz.* [Online] 7. August 1996. [Zitat vom: 2012. März 22.] <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/arbschg/gesamt.pdf>.
- [22]. **Bundesministerium der Justiz.** www.gesetze-im-internet.de. *Chemikaliengesetz.* [Online] 16. September 1980. [Zitat vom: 22. März 2012.] <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/chemg/gesamt.pdf>.
- [23]. **Bundesministerium der Justiz.** www.gesetze-im-internet.de. *Gefahrstoffverordnung.* [Online] 26. November 2010. [Zitat vom: 22. März 2012.] http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/gefstoffv_2010/gesamt.pdf.
- [24]. **Presting, Dr. W., E. J. Fischer.** *Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-, Harz- und Ölgemenge.* 3. Auflage. 1957. S. 82 - 85.
- [25]. **Stratigraphy, International Commission on.** International Commission on Stratigraphy. [Online] September 2010. [Zitat vom: 23. März 2012.] http://www.stratigraphy.org/ics%20chart/09_2010/StratChart2010.jpg.
- [26]. **GmbH, ROMONTA Amsdorf.** *Festschrift 75 Jahre Montanwachsfabrik.* Amsdorf : s.n., 1997. S. 8-12.
- [27]. **Brockhaus.** *Enzyklopädie in 24 Bänden.* 1987. S. 404. Bd. 2.
- [28]. **Lissner, Thau.** *Die Chemie der Braunkohle.* 1956. S. 46-55. Bd. 1.

- [29]. **Schorn, Stefan.** Mineralienatlas. [Online] 1999. [Zitat vom: 23. März 2012.] www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/RockData?rock=Kohlegestein.
- [30]. **Paeger, Jürgen.** Ökosystem Erde. [Online] 2006. [Zitat vom: 23. März 2012.] <http://www.oekosystem-erde.de/assets/images/kohle-web.gif>.
- [31]. **GmbH, ROMONTA Amsdorf.** *Wachs aus Braunkohle*. Amsdorf : s.n., 2003. S. 16, 202.
- [32]. **GmbH, ROMONTA Amsdorf.** *Festschrift 75 Jahre Montanwachsfabrik*. Amsdorf : s.n., 1997. S. 46.
- [33]. **GmbH, ROMONTA.** *Asphaltan B Broschüre*. Amsdorf : VHMA & Partner, 2007.
- [34]. *Über die Kennzahlen des Rohmontanwachses und ihre Auswertung für die Qualitätsbeurteilung II: Auswertung der Kennzahlen.* **Schaack, Dr. w. und Födisch, DC D.** 4, Röblingen am See : Wiley-VCH, 1957, Bd. 59, S. 209-213.
- [35]. **(DGUV), Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V.** GESTIS Stoffdatenbank. [Online] causa formalis informationsdesign, Mai 2012. [Zitat vom: 09. Juni 2012.] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).
- [36]. **Illmann, G., et al.** Wachse. [Buchverf.] E. Bartholomé und F. Ullmann. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Weinheim : Wiley VCH, 1983, Bd. 24, S. 16-23.
- [37]. **Stetter, Dr. Karl-Heinz.** *Verfahren zur schonenden Bleichung von Montanwachs*. 2915764 Deutschland, 19. April 1979.
- [38]. **Dr. Peter Wilharm, Dr. Jürgen Kunz.** *Verfahren zu Herstellung von Montanwachsen*. 19749008A1 Deutschland, 6. November 1997.
- [39]. **Riedel, Dr. Alfred.** *Verfahren zur kontinuierlichen Bleichung von Wachsen*. 2855263 Deutschland, 21. Dezember 1978.
- [40]. **Werner&MertzAG.** *Verfahren zur Reinigung von Hartwachs*. 674282 Deutschland, 29. Dezember 1935.
- [41]. **Dr. Friedrich Zinnert, Dr. Hans-Georg Kolm.** *Verfahren zu oxydativen Bleichung von Montanwachs*. 1620761 Deutschland, 12. August 1967.
- [42]. **Hellthaler, Dr. Theodor.** *Verfahren zum Bleichen von Montanwachs*. 573925 Deutschland, 5. April 1927.

- [43]. **Drescher, DC Kurt.** *Verfahren zum Nachbleichen von Montanwachsraffinaten.* 110048 Deutsche Demokratische Republik, 5. Februar 1974.
- [44]. **Jahrstorfer, Dr. Michael.** *Verfahren zum Bleichen von Montanwachs.* 709496 Deutschland, 24. Dezember 1936.
- [45]. **Hellthaler, Dr. Theodor.** *Verfahren zum Bleichen von Montanwachs.* 556150 Deutschland, 5. April 1927.
- [46]. **Hellthaler, Dr. Theodor.** *Verfahren zum Bleichen von Montanwachs.* 493953 Deutschland, 27. Juli 1926.
- [47]. **Najafpour, M.M., et al.** Synthesis, structural characterization and alcohol oxidation activity of a new mononuclear manganese(II) complex. *Transition Met. Chem.* 2010, Bd. 35, S. 297-303.
- [48]. **Ding, Y., et al.** New active and recyclable catalytic systems based on $[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ for alcohol oxidation with hydrogen peroxide in water. *Can. J. Chem.* 2011, 89, S. 13-18.
- [49]. **Ma, B., et al.** A water-soluble dilacunary silicotungstate as an effective catalyst for oxidation alcohols in water with hydrogen peroxide. *Catalysis Communications.* 2011, 11, S. 853-857.
- [50]. **Kang, Q.-X., et al.** Catalytic oxidation of alcohols with polymer-supported ruthenium complex under mild conditions. *Journal of organometallic chemistry.* 690, 2005, S. 6309-6313.
- [51]. *The green catalytic oxidation of alcohols in water by using highly efficient manganosilicate molecular sieves.* **Manyar, H. G., Chaure, G. S. und Kumar, A.** 2006, *Green Chemistry*, Bd. 8, S. 344-348.
- [52]. **Goti, A. und Cardona, F.** Hydrogen peroxide in green oxidation reactions: recent catalytic processes. [Buchverf.] P. Tundo und V. Esposito. *Green Chemical Reactions.* Lecce, Italy : Springer Science + Business Media, 2008.
- [53]. **Chakraborty, D., Gowda, R.R. und Malik, P.** Silver nitrate-catalyzed oxidation of aldehydes to carboxylic acids by H_2O_2 . *Tetrahedron Letters.* 2009, Bd. 50, S. 6553-6556.
- [54]. **Islam, S.M., et al.** Use of immobilized transition metal complexes as recyclable catalyst for oxidation reactions with hydrogen peroxide as oxidant. *Transition Metal Chemistry.* 2011, Bd. 37, S. 97-107.

- [55]. **Venturello, C. und Gambaro, M.** Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two-phase conditions. *J. Org. Chem.* 1991, Bd. 20, 56.
- [56]. **Venturello, C., Gambaro, M. und Ricci, M.** *Method for the preparation of ketones.* EP0232742 Italien, 15. Januar 1987.
- [57]. **Pai, Z.P., et al.** Structure and properties of tungsten peroxopolyoxo complexes - Promising catalysts for organic oxidation. I. Structure of peroxocomplexes studied during the stepwise synthesis of tetra(diperoxotungsten)phosphate-tetra-n-butyl ammonium. *Journal of molecular catalysis A: Chemical.* 2010, Bd. 322, S. 122-127.
- [58]. *Conversion of oximes to carbonyl compounds by triscetylpyridinium tetrakis(oxodiperoxotungsto) phosphate (PCPW)-mediated oxidation with hydrogen peroxide.* **Ballistreri, F.P., et al.** 2008, *Molecules*, Bd. 13, S. 1230-1237.
- [59]. **Zhang, S., et al.** Solvent-free oxidation of alcohols catalyzed by an efficient and reusable heteropolyphosphatotungstate. *Catalysis communications.* 2006, Bd. 8, S. 531-534.
- [60]. **Ishimoto, R., Kamata, K. und Mizuno, N.** A highly active protonated tetranuclear peroxotungstate for Oxidation with hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 2012, Bd. 51, S. 4662-4665.
- [61]. **Krabetz, R.** *Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure.* EP 0 088 327 A2 Deutschland, 28. Februar 1983.
- [62]. **Okuhara, T., Nishimura, T. und Misono, M.** Microporous heteropoly compound as a shape selective catalyst: Cs₂.2H₀.8PW₁₂O₄₀. *Chemistry Letters.* 1994, S. 155-156.
- [63]. **Essayem, N., et al.** Acidic and catalytic properties of Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters.* 1995, Bd. 34, S. 223-235.
- [64]. **Zhang, S., et al.** Secondary alcohols oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by [n-C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]₃PW₁₂O₄₀:. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2007, Bd. 289, S. 22-27.
- [65]. **Song, I.K. und Barteau, M.A.** Redox properties of kegginn-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom and polyatom substitution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2003, Bd. 212, S. 229-236.

- [66]. **Nadine Essayem, Gisèle Coudurier, Michel Fournier, Jaques C. Vérrine.** Acidic and catalytic properties of $\text{Cs}(x)\text{H}(3-x)\text{PW}(12)\text{O}(40)$ heteropolyacid compounds. *Catalysis Letters*. 1995, Bd. 34, S. 223-235.
- [67]. **Fernelius, Conrad.** *Inorganic Syntheses Vol. II*. New York : MCGRAW-HILL BOOK COMPANY INC, 1946.
- [68]. **Tsigdinos, G. A. und Hallada, C. J.** Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts. *Inorganic Chemistry*. 1967, Bd. 7, 3, S. 437 - 441.
- [69]. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.* **Brunauer, S., Emmet, P. und Teller, E.** 1938, J. Am. Chem. Soc., Bd. 60, S. 309-319.
- [70]. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.* **Barrett, E.P., Joyner, L.G. und Halender, P.P.** 1951, J. Am. Chem. Soc., Bd. 73, S. 373-390.
- [71]. **Izumi, Y., Urabe, K. und Onaka, M.** *Zeolithe, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*. Tokyo : VCH Weinheim, 1992. 3-527-29011-7.

8 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1 Mumienportrait 2. Jh. n. Chr. [3]	1
Abb. 1.2 Rohmontanwachswürfel [11]	4
Abb. 1.3 Oxidation von Propen an verschiedenen Metalloxid-Katalysatoren [13]	6
Abb. 1.4 Vergleich Rohmontanwachs und WARADUR [®] S	7
Abb. 2.1 Schrumpfung der Torfschicht durch Druck und Zeit [30]	13
Abb. 2.2 Schema „Salzabwanderungstyp“ [31]	14
Abb. 2.3 Schema zur Wachsextraktion [32]	16
Abb. 2.4 Rohmontanwachsscheibe	19
Abb. 2.5 WARADUR [®] S- VÖLPKER Spezialprodukte GmbH	20
Abb. 2.6 Tetrakis(oxodiperoxowolframato)phosphat	31
Abb. 2.7 Molekülstruktur $\{H[W_2O_2(O_2)_4(\mu-O)]_2\}$ mit Thermanellipsoiden bei 50% Wahrscheinlichkeit [60]	32
Abb. 2.8 Keggin Struktur	33
Abb. 2.9 angenommenes Reaktionsschema der Alkoholoxidation [64]	34
Abb. 2.10 Übersicht der Reduktionspotentiale verschiedener Heteropolysäuren [65]	35
Abb. 3.1 Standardapparatur	39
Abb. 4.1 Säurezahlverlauf bei Wasserstoffperoxidmengenvariation	52
Abb. 4.2 Vergleich der XRD-Spektren von Rohmontanwachs und 9-45-120-6x-0-0-0-s	54
Abb. 4.3 Rohmontanwachs	55
Abb. 4.4 Rohmontanwachs mit H ₂ SO ₄ behandelt ohne H ₂ O ₂	55
Abb. 4.5 Ergebnisse Variation Wasserstoffperoxidmenge; Phasengrenze Wachs/Luft oben	56
Abb. 4.6 Ergebnis mit 120 mL Wasserstoffperoxid	56
Abb. 4.7 Säurezahlen inkl. Fehlergrenzen bei 39 %iger Schwefelsäure	58
Abb. 4.8 Ergebnisse der Wachsbleichung mit 39 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten	59
Abb. 4.9 Ergebnisse der Zeitvariation mit 42 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten	61
Abb. 4.10 Ergebnisse der Zeitvariation mit 45 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten	62

Abb. 4.11 Zeitvariation mit 48 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft oben	65
Abb. 4.12 Zeitvariation mit 51 %iger Schwefelsäure; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft oben	65
Abb. 4.13 Säurezahlverlauf bei 51 %iger Schwefelsäure	66
Abb. 4.14 Abhängigkeit der Säurezahl von Reaktionszeit und H ₂ SO ₄ -Konzentration	67
Abb. 4.15 Variation der Prozessparameter	70
Abb. 4.16 zweifache NDC-Bleichung	71
Abb. 4.17 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H ₂ O ₂ - NDC (2.St)	73
Abb. 4.18 Ergebnisse der zweistufigen Wachsbleichung H ₂ O ₂ - NDC (1.St)	74
Abb. 4.19 Untersuchungen zum Einfluss des Zusatzes eines Katalysators	78
Abb. 4.20 Vergleich XRD- Spektren RMW, 9-45-120,0-6x-0-0-0-s, 9-45-46-6x-0,5-0-0-s	80
Abb. 4.21 Zeitvariation mit Katalysator mit industriellen Prozessbedingungen	81
Abb. 4.22 Zeitvariation mit Katalysator bei sechsfacher Schwefelsäuremenge	81
Abb. 4.23 Variation der Säurekonzentration mit Katalysator	83
Abb. 4.24 Ergebnisse der Variation der Wasserstoffperoxidmenge mit Katalysator	84
Abb. 4.25 Säurezahlverlauf bei Variation der Katalysatormenge	85
Abb. 4.26 Variation der Katalysatormenge	86
Abb. 4.27 Ergebnisse der NDC-Nachbleichung mit Waschwischenprozedur der	90
Abb. 4.28 Vergleich Zugabemethode Wasserstoffperoxid	92
Abb. 4.29 Variation der Reaktionszeit bei diskontinuierlicher Wasserstoffperoxidzugabe	93
Abb. 4.30 Verlauf der Ergebnisse der Säurezahlanalyse bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und gleicher Menge an Oxidationsmittel	94
Abb. 4.31 Ergebnisse der Variation der Wasserstoffperoxidmenge innerhalb der Reaktionszeit von einer Stunde; Phasengrenzfläche Wachs/ Luft unten	96
Abb. 4.32 Spezifischen Oberflächen Cäsium-substituierter	97
Abb. 4.33 XRD Spektren Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀ , Cs ₂ H ₁ PW ₁₂ O ₄₀ , Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ und Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀	99
Abb. 4.34 Modifizierung der Wolframatophosphorsäure	99
Abb. 4.35 Modifizierung der Wolframatophosphorsäure	101

Abb. 4.36 Katalysatormodifizierung Reduktionspotential	102
Abb. 4.37 Zweistufige Synthese auf Basis der optimierten Wasserstoffperoxidvorbleichung	106

9 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe.

Ich habe dazu keine weiteren als die aufgeführten Hilfsmittel benutzt und die aus anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Halle, Januar 2015

Norman Kilian

10 Anhang



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

9-45-46,5-6x-0-6-1.St-s Probennummer: 12-04783-002
 Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012 Probennahme: 21.09.2012

Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Chrom	mg/kg	12,8		2	DIN EN ISO 17294-2
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang I ICP-OES Ergebnis Probe 84 – 9-45-46,5-6x-0-6h-1.St-s



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

WARADUR S Probennummer: 12-04783-001
 Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012 Probennahme: 21.09.2012

Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Chrom	mg/kg	< 2,0		2	DIN EN ISO 17294-2
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang II ICP-OES Ergebnis Probe 156 - WARADUR® S



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

9-49-29-Xx-0,25-0-0-d Probennummer: 12-04358-003
 Prüfungszeitraum: Beginn: 10.09.2012 Ende: 20.09.2012 Probennahme: 01.08.2012

Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Wolfram	mg/kg	153,0		2	DIN EN ISO 17294-2
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang III ICP-OES Ergebnis Probe 134 - 9-49-29-Tx-0,25-0-0-d



Prüfbericht – INFRALEUNA

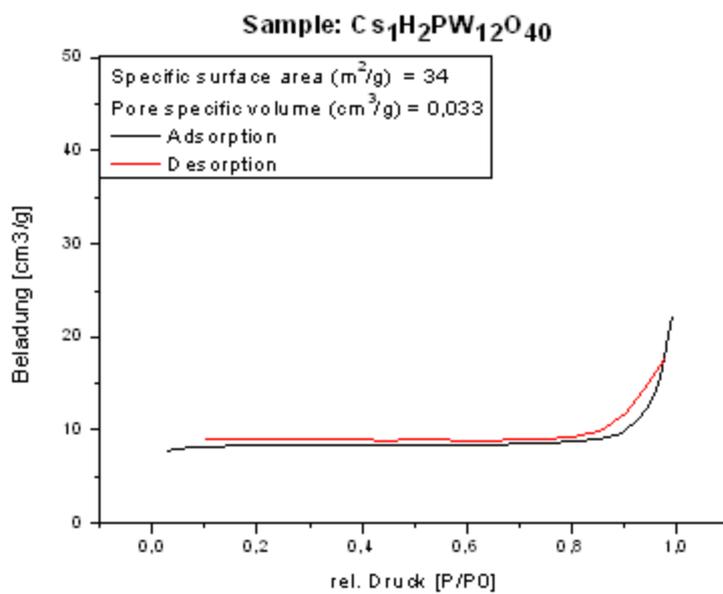
Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

1-49-25-Xx-0,25-0-0-d Probennummer: 12-04358-001
 Prüfungszeitraum: Beginn: 10.09.2012 Ende: 20.09.2012 Probennahme: 01.08.2012

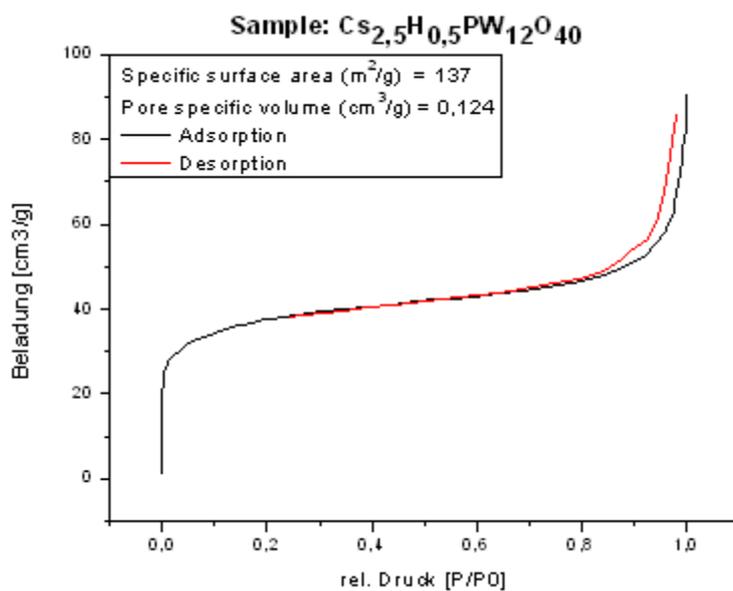
Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Wolfram	mg/kg	53,0		2	DIN EN ISO 17294-2
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

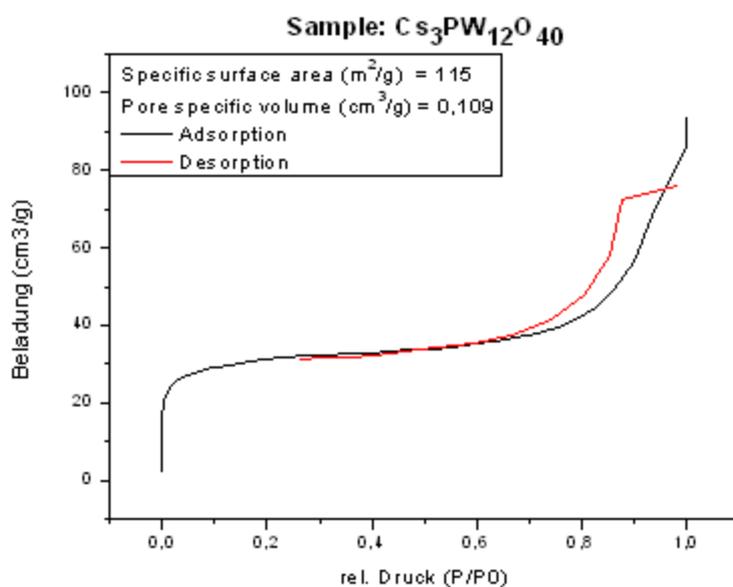
Anhang IV ICP-OES Ergebnis Probe 143 - 1-49-25-Tx-0,25-0-0-d



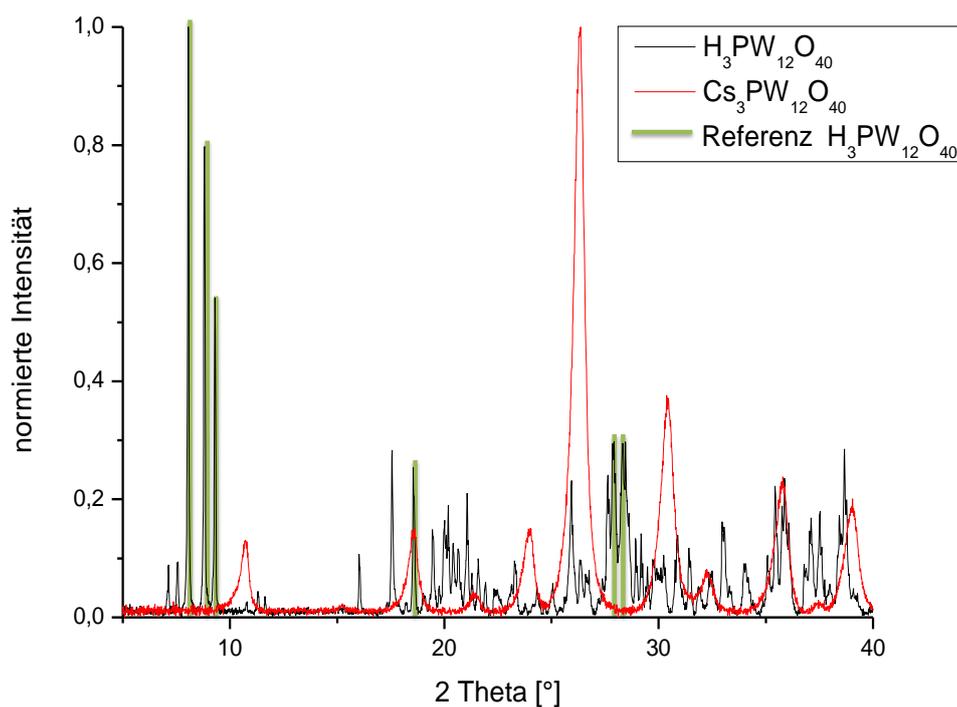
Anhang V Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption Cs₁H₂PW₁₂O₄₀



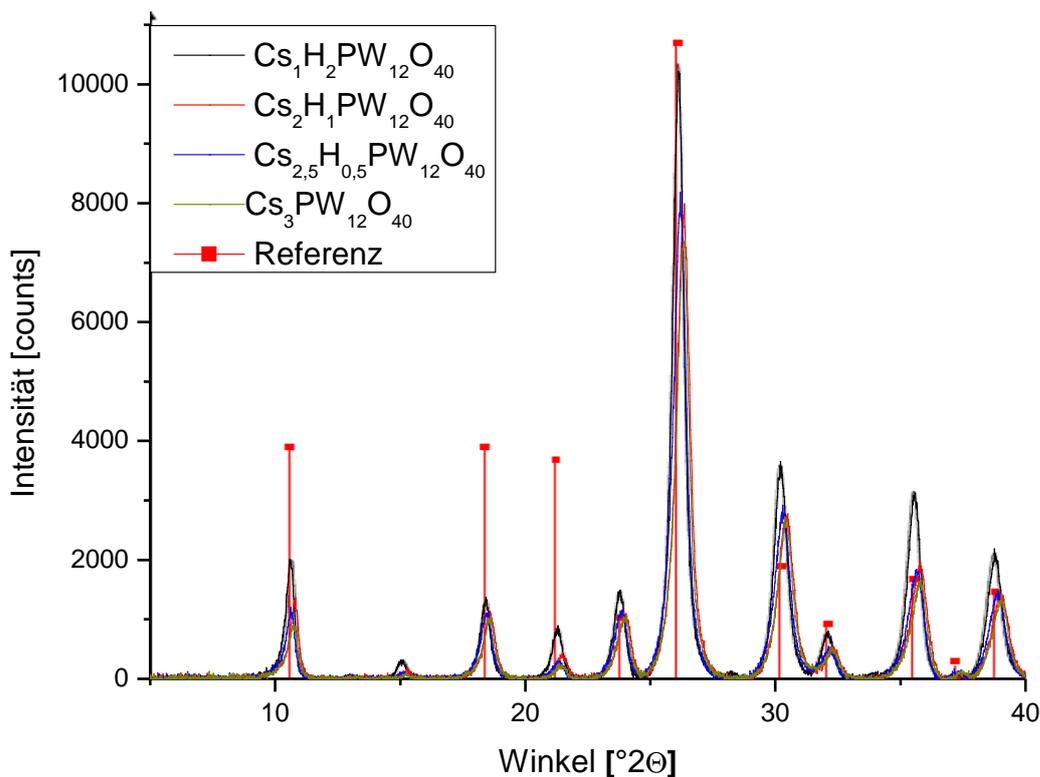
Anhang VI Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀



Anhang VII Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption Cs₃PW₁₂O₄₀



Anhang VIII XRD Spektrum H₃PW₁₂O₄₀, Referenz und Cs₃PW₁₂O₄₀



Anhang IX XRD Spektren Cs₁H₂PW₁₂O₄₀, Cs₂H₁PW₁₂O₄₀, Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ und Cs₃PW₁₂O₄₀



Prüfbericht – INFRALEUNA

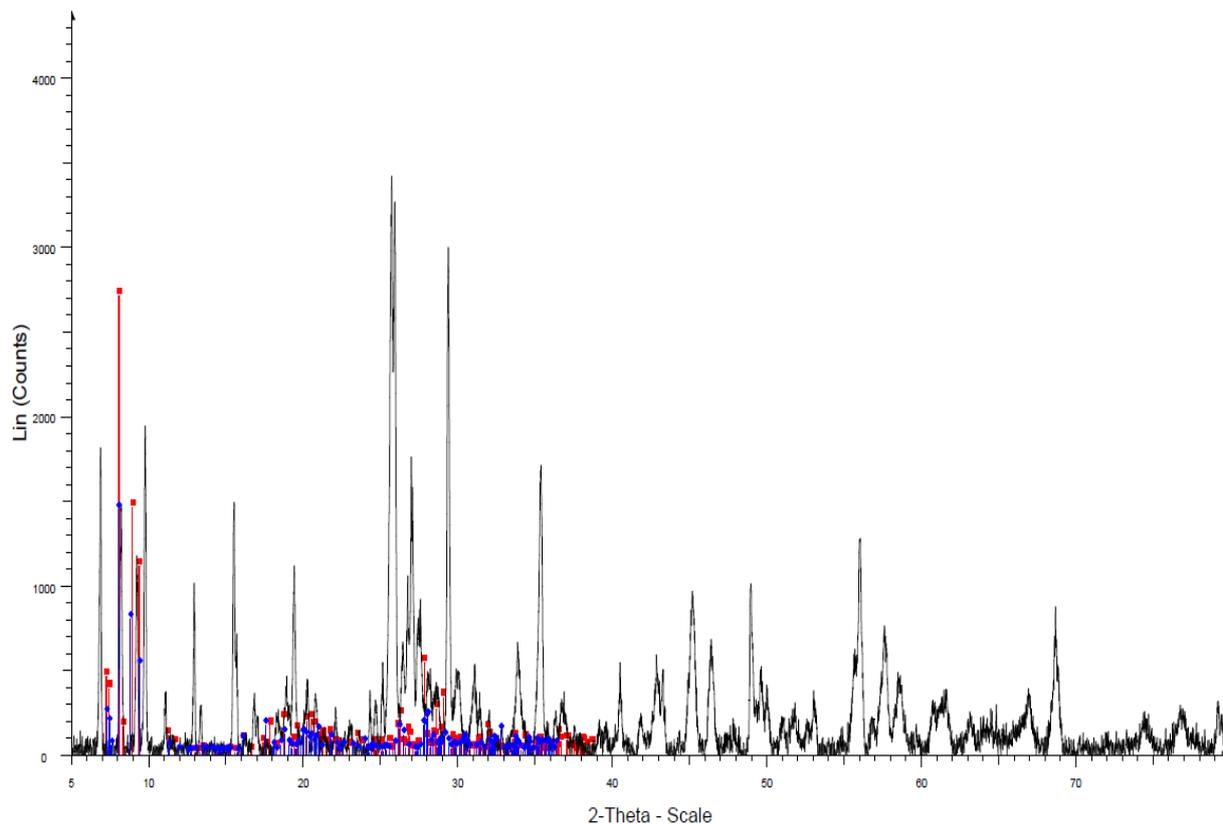
Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

1-49-25-Xx-0,25-0-0-d Cs₃PW₁₂O₄₀ Probennummer: 12-04783-007
 Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012 Probennahme: 21.09.2012

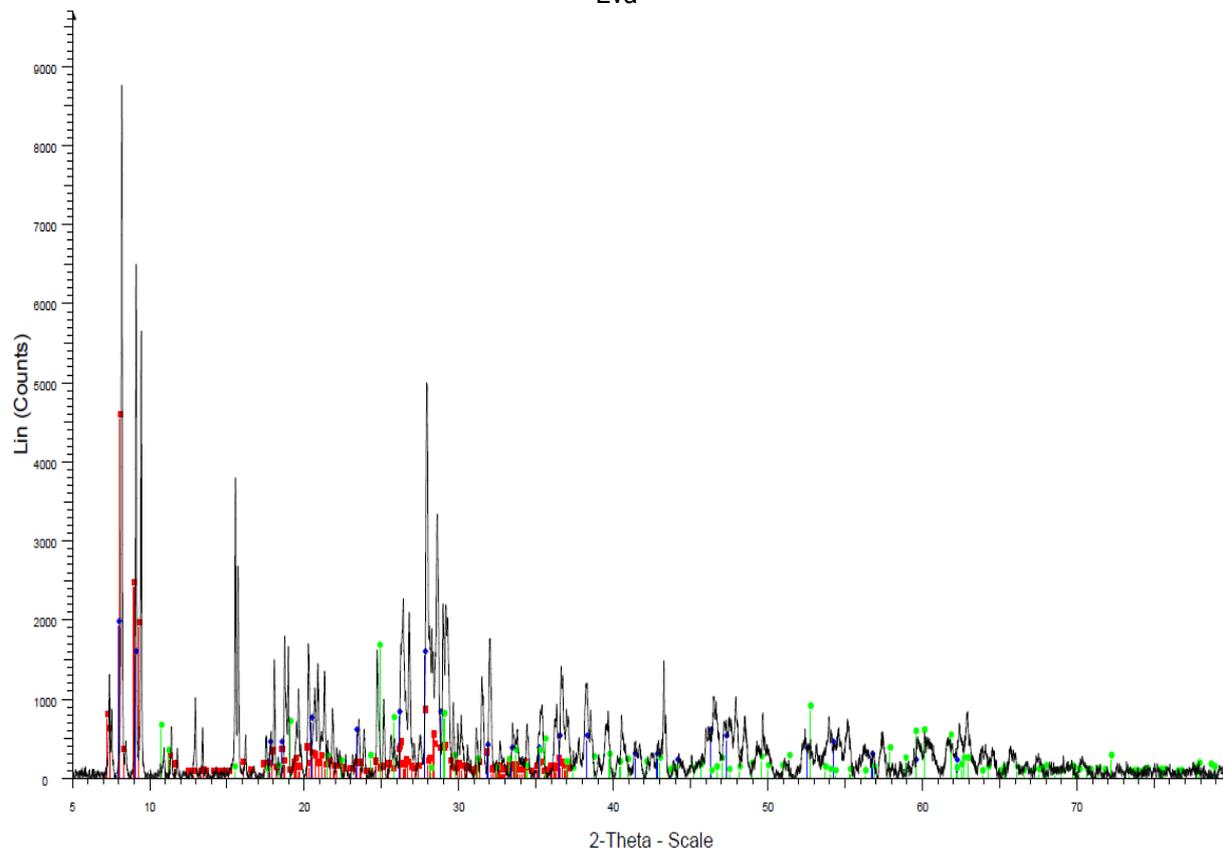
Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Wolfram	mg/kg	3960		10	DIN EN ISO 11885
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

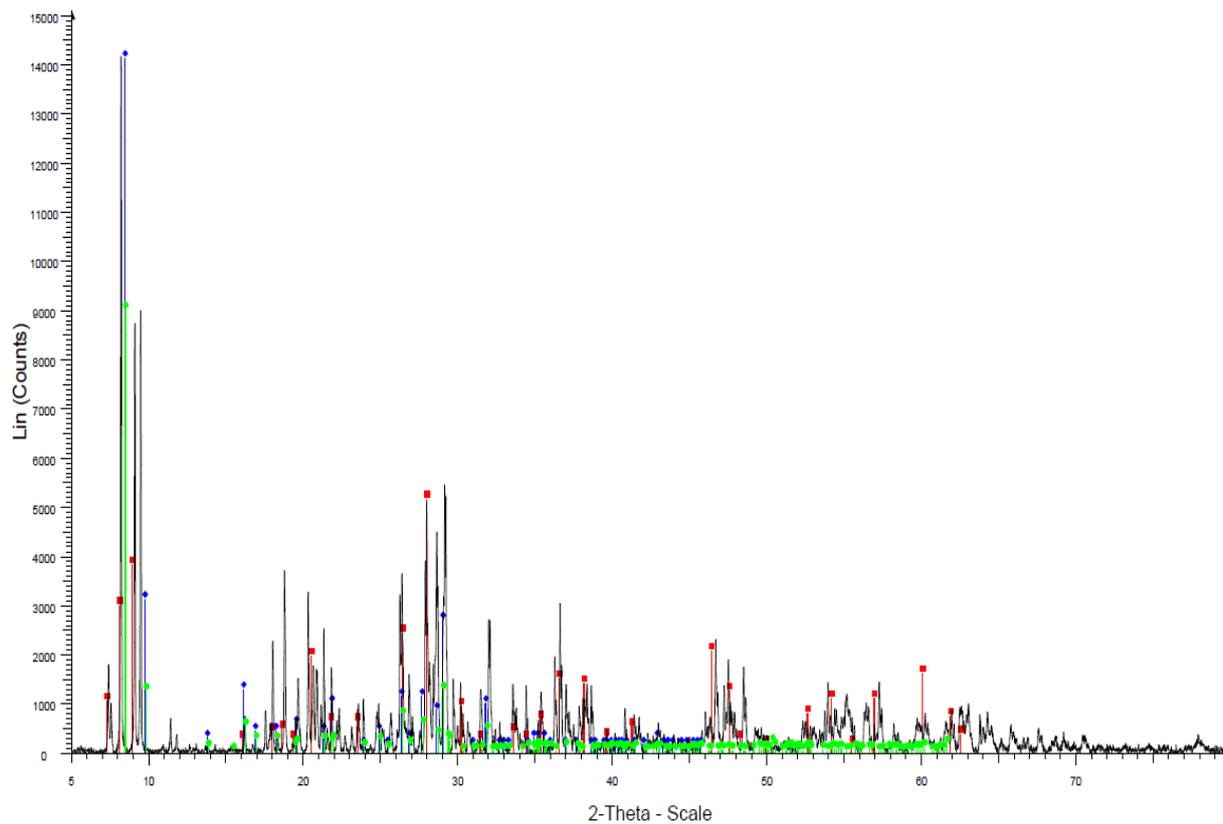
Anhang X ICP-OES Ergebnis Probe 148 - 1-49-25-Xx-0,25-0-0-d Cs₃PW₁₂O₄₀



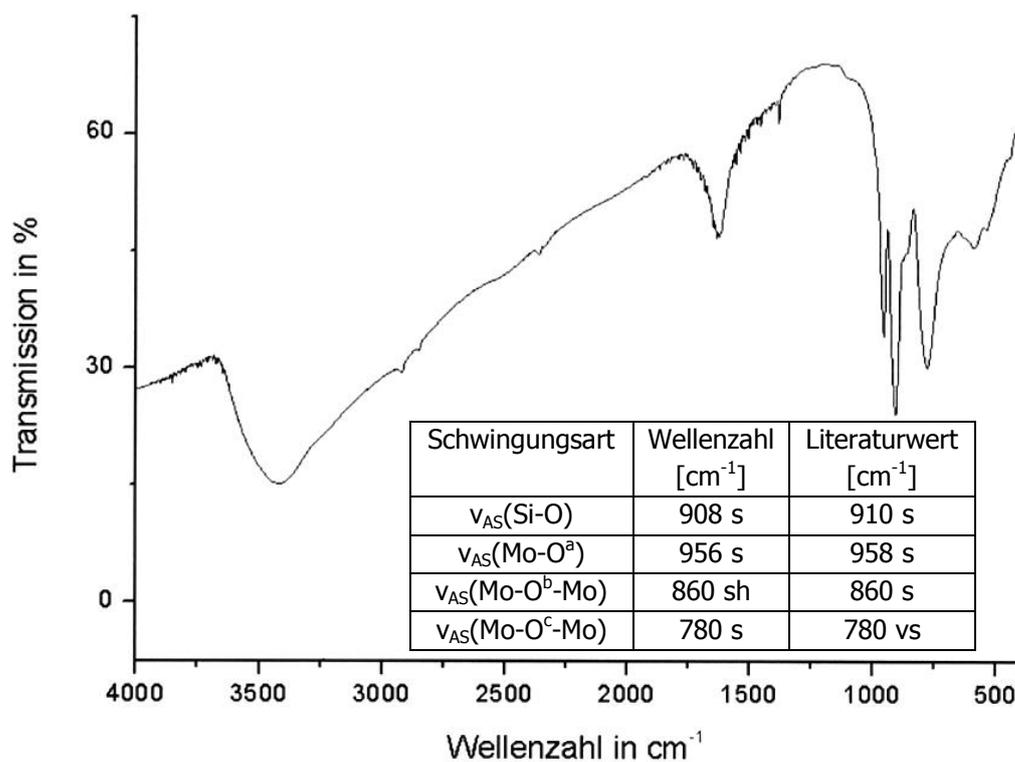
Anhang XI XRD-Spektrum H₄SiMo₁₂O₄₀; Referenz Rot=H₄(SiMo₁₂O₄₀)(H₂O)₁₃ Bruker Diffrac Plus Eva



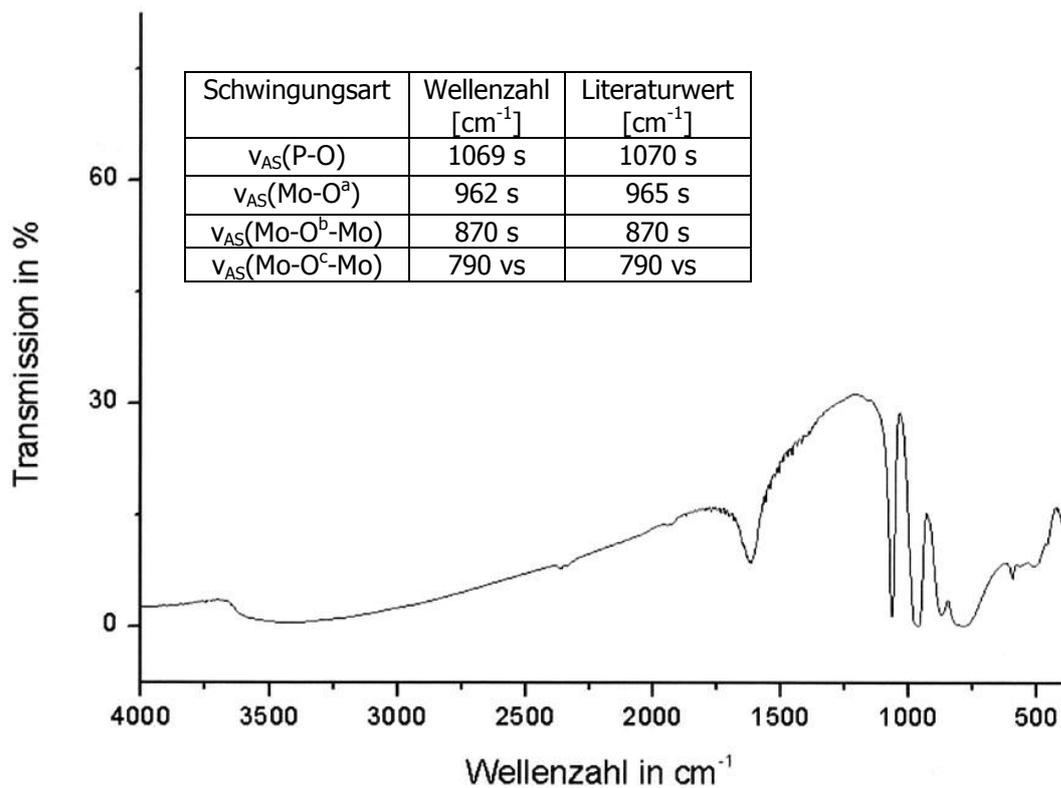
Anhang XII XRD-Spektrum H₃PMo₁₂O₄₀; Referenz Rot= H₃(PMo₁₂O₄₀)(H₂O)₁₃ Bruker Diffrac Plus Eva



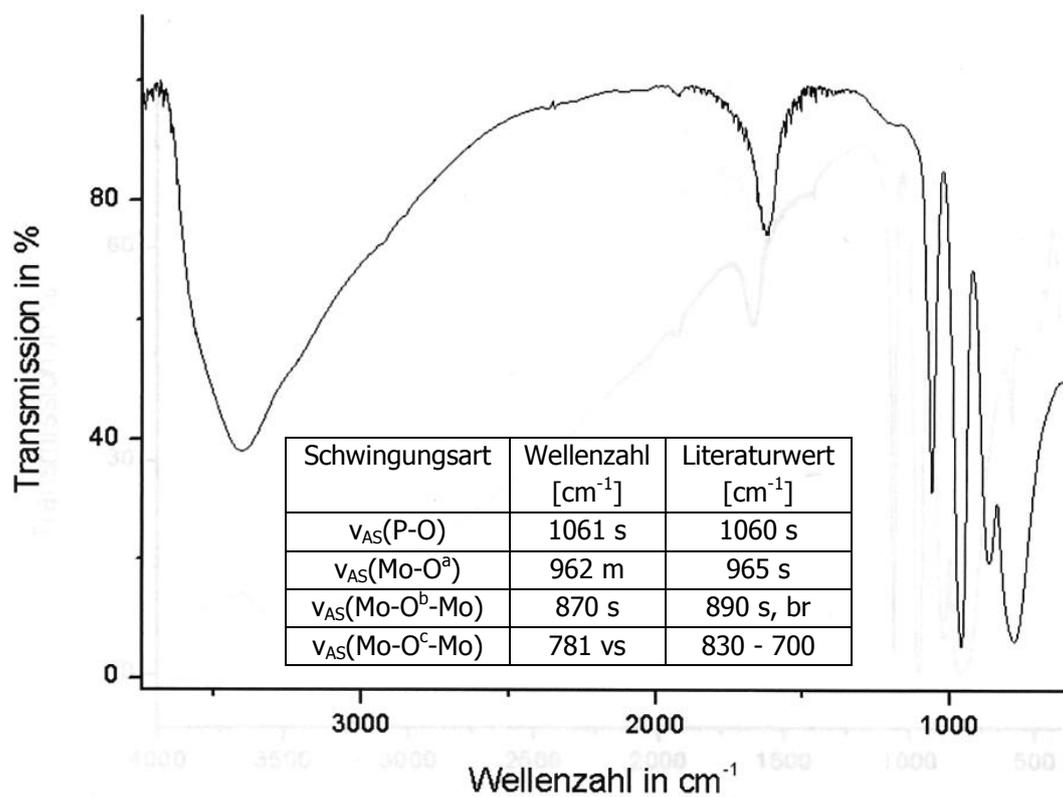
Anhang XIII XRD-Spektrum H4PVMo11O40; Referenz (Blau) H4PVMo11O40 • 32 H2O Bruker Diffrac Plus Eva



Anhang XIV IR-Spektrum H4SiMo12O40; Referenztabelle [63]



Anhang XV IR-Spektrum H3PMo12O40; Referenztable[70]



Anhang XVI IR-Spektrum H4PVMo11O40; Referenztable [64]



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₃PMo₁₂O₄₀ Probennummer: 12-04783-008
 Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012 Probennahme: 21.09.2012

Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Molybdän	mg/kg	2,72		2	DIN EN ISO 17294-2
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang XVII ICP-OES Ergebnis Probe 150 - 1-49-25-Xx-0,25-0-0-d H₃PMo₁₂O₄₀



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

1-49-25-Xx-0,25-15h-1.St-d Probennummer: 12-04783-003
 Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012 Probennahme: 21.09.2012

Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Chrom	mg/kg	< 2,0		2	DIN EN ISO 17294-2
Wolfram	mg/kg	50,6		10	DIN EN ISO 11885
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang XVIII ICP-OES Ergebnis Probe 153 - 1-49-25-Xx-0,25-15h-1.St-d



Prüfbericht – INFRALEUNA

Auftragsnummer: 12-04783
 Prüfberichtsnummer: 12-09-1152576
 Ansprechpartner: Dr. Antje Mroczek
 Telefon: 03461-436467
 Leuna, den: 27-09-2012

1-49-25-Xx-0,25-4,5-2.St-d				Probennummer: 12-04783-004	
Prüfungszeitraum: Beginn: 21.09.2012 Ende: 27.09.2012				Probennahme: 21.09.2012	
Prüfpunkt	Maßeinheit	Ergebnis	Grenzwert	BG	Vorschrift
Parametergruppe E: Kationen					
Chrom	mg/kg	154		2	DIN EN ISO 17294-2
Wolfram	mg/kg	39		10	DIN EN ISO 11885
Parametergruppe S: Schlamm und Sedimente					
Mikrowellendruckaufschluss		1			Hausverfahren*

Bei den mit * gekennzeichneten Verfahren handelt es sich um nicht akkreditierte Verfahren

Anhang XIX ICP-OES Ergebnis Probe 155 - 1-49-25-Xx-0,25-4,5h-2.St-d