



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 155472

HENKEL & CIE. G. M. B. H. IN DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN.

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches höherer Fettalkohole.

Angemeldet am 21. Jänner 1937; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 17. Februar 1936
zuerkannt.

Beginn der Patentdauer: 15. September 1938.

Gemische höherer Fettalkohole werden in der Technik vielfach verwendet; sie stellen als solche oder in Form ihrer Umwandlungsprodukte wertvolle Stoffe für die verschiedensten Zwecke der Textilveredlung, der Leder- und Papierindustrie u. dgl. dar. Diese Gemische von höheren Fettalkoholen, die im wesentlichen Alkohole von $C_8H_{17}OH$ bis $C_{18}H_{37}OH$ enthalten, werden bekanntlich in der Weise gewonnen, daß man natürlich vorkommende Fette mittels Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren oder mittels metallischem Natrium und Alkoholen reduziert. Man ist also zu ihrer Herstellung im wesentlichen auf bestimmte Rohstoffe — nämlich die Fette — angewiesen.

Es ist zwar schon vorgeschlagen worden (deutsche Patentschrift Nr. 564.208; brit. Patentschrift Nr. 356731), Alkohole aus festen oder flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Gemischen herzustellen, wobei die Kohlenwasserstoffe oxyliert und die Oxydationsprodukte einer katalytischen Druckhydrierung unterworfen werden. Als Ausgangsstoffe wurden bei dieser bekannten Arbeitsweise Erdölfractionen, z. B. Mittelöle, wie Hart- oder Weichparaffine, verwendet. Die hierbei erzielten Ergebnisse waren jedoch nicht befriedigend.

Ferner ist es bekannt (deutsche Patentschrift Nr. 564196), zur Gewinnung von Alkoholen durch Oxydation von festen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen die Oxydationsprodukte mit Borsäure zu verestern und die Ester in organischen Lösungsmitteln zu lösen und nachträglich wieder zu spalten. Diese Arbeitsweise liefert aber, abgesehen davon, daß sie umständlich ist, nur ungenügende Ausbeuten. Ferner ist schon vorgeschlagen worden (deutsche Patentschrift Nr. 570952), zur Gewinnung hochmolekularer Alkohole aus Oxydationsprodukten fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe die Alkohole mittels wasserhaltiger niedriger Alkohole oder deren wasserhaltige Ester mit niederbasischen Säuren zu extrahieren. Hierbei werden also lediglich die bereits in den Oxydationsprodukten vorhandenen Alkohole gewonnen. Die Herstellung von höheren Alkoholen ist ferner durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffes schon ausgeführt worden. Hierbei entsteht aber in der Hauptsache Methylalkohol und dessen nächste Homologen, während höhere Fettalkohole nur in ganz geringer Menge gebildet werden (amer. Patentschrift Nr. 1859244).

Es wurde nun gefunden, daß man derartige wertvolle Gemische höherer Fettalkohole auch aus den bei der Aufarbeitung von synthetischem Benzin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen, flüssigsten Gemischen aus höheren Kohlenwasserstoffen herstellen kann. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff läßt sich bekanntlich nach dem Verfahren von Franz Fischer synthetisches Benzin herstellen (vgl. „Brennstoff-Chemie“ 1928, S. 21; 1932, S. 461 ff.). Bei der Aufarbeitung dieses rohen synthetischen Benzins fällt ein flüssig-festes Gemisch aus höheren Kohlenwasserstoffen in größerer Menge an, das bisher wegen seiner physikalischen Eigenschaften keine Verwendung gefunden hat. Wegen seines hohen Siedebereiches eignet sich dieses Gemisch nicht als Brennstoff für die normalen Explosionsmotoren und wegen seiner geringen Zähigkeit und Schmierfähigkeit auch nicht als Schmiermittel.

Dieses bei der Aufbereitung des synthetischen Benzins erhaltene flüssig-feste Gemisch aus höheren Kohlenwasserstoffen stellt ein ausgezeichnetes Rohmaterial für die Herstellung eines Gemisches höherer Fettalkohole, das im wesentlichen Alkohole von $C_8H_{17}OH$ bis $C_{18}H_{37}OH$ enthält, dar. Es war nicht zu erwarten, daß diese kompliziert gebauten aliphatischen Verbindungen einheitliche Oxydations-

produkte liefern würden, aus denen man durch Reduktion Alkohole gewinnen kann, die durchaus den aus natürlichen Fetten gewonnenen Fettalkoholen gleichen.

Zur Herstellung dieser Alkoholgemische verfährt man so, daß man das genannte Kohlenwasserstoffgemisch einer an sich bekannten Oxydation unterwirft und die aus Säuren und deren Derivaten, wie Estern und Lactonen bestehenden Anteile durch eine Reduktion nach an sich bekannten Verfahren, wie Hochdruckreduktion oder Reduktion mit Alkalimetallen und Alkoholen, in Fettalkohole überführt.

Die Oxydation des flüssig-festen Gemisches von Kohlenwasserstoffen aus der Benzinsynthese kann durch Behandlung mit Sauerstoff, Sauerstoff enthaltenden Gasen oder Sauerstoff abgebenden Verbindungen, wie z. B. Ozon, Stickoxyden, Salpetersäure oder Chromsäure, in flüssiger oder dampfförmiger Phase in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren, wie Schwermetallen oder deren Salzen, z. B. Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Chrom oder auch Blei und Vanadin, sowie in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalien, Erdalkalien und deren Salzen erfolgen. Die genannten Metalle können auch in Form von Seifen der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, der Naphthensäuren oder der Harzsäuren, die sich in dem Kohlenwasserstoffgemisch kolloidal lösen, vorhanden sein. Das Oxydationsgemisch kann vor der Reduktion gegebenenfalls einer Aufarbeitung unterzogen werden, wodurch man die entstandenen Alkohole bzw. die nicht oxydierten Bestandteile abtrennt oder die Oxydationsprodukte in besonderen Fraktionen anreichert.

Die Reduktion der entstandenen Oxydationsprodukte zu einem Gemisch höherer Fettalkohole erfolgt in an sich bekannter Weise. Man kann beispielsweise die Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen von 200 bis 350° und erhöhten Drucken von 50 bis 300 Atm. in Anwesenheit von Katalysatoren, wie Nickel, Kupfer, Kobalt, Chrom oder aus diesen Metallen bestehenden Mischkatalysatoren oder auch von Edelmetallen vornehmen.

An Stelle der Oxydationsprodukte kann man auch deren Derivate verwenden. So kann man die sauren Bestandteile z. B. in Ester oder Anhydride überführen und diese dann reduzieren.

Ein anderer Weg zur Reduktion der Oxydationsprodukte besteht in der Einwirkung von Alkalimetallen, insbesondere Natrium, und Alkoholen nach Bouveault-Blanc, insbesondere auf die durch Veresterung der sauren Bestandteile mit Alkoholen erhältlichen Ester.

Ein besonderer Vorteil gegenüber andern bereits bekannten Verfahren zur Herstellung von Fettalkoholen besteht auch darin, daß die Reduktion einfach und glatt ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßnahmen erfolgt, weil die Oxydationsprodukte frei von Katalysatorgiften, insbesondere Schwefel, sind.

Die nach dem neuen Verfahren gewonnenen Gemische höherer Fettalkohole gleichen weitgehend den Gemischen von höheren Alkoholen, wie sie bisher nur durch Reduktion von Fetten erhältlich waren. Sie lassen sich daher wie diese zu mannigfachen Zwecken verwenden. So können z. B. die auf diese Weise gewonnenen Gemische höherer Fettalkohole ebenso wie die analogen Fettalkoholgemische durch Sulfonierung in wertvolle Derivate übergeführt werden.

Beispiel 1: Ein flüssig-festes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das durch Aufarbeitung eines synthetischen Benzins nach Franz Fischer gewonnen wurde, wird durch Blasen mit Luft in Gegenwart einer Manganseife bei einer Temperatur von 100 bis 150° oxydiert. 300 Gewichtsteile des vom Nichtoxydierten befreiten Oxydationsgemisches ($Kp_1 = 140-230^\circ$) werden in Gegenwart eines Kupferchromitkatalysators nach Atkins bei 250—300° unter Rühren mit Wasserstoff bei ungefähr 200 bis 250° Atm. behandelt. Nach beendeter Reduktion wird vom Katalysator abgetrennt. Man erhält ein Gemisch höherer Fettalkohole, das gegebenenfalls durch Vakuumdestillation gereinigt werden kann ($Kp_{75} = 110-270^\circ$; Hydroxylzahl 248). Es besitzt weiße Farbe und ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Beispiel 2: Das Oxydationsgemisch nach Beispiel 1 wird in bekannter Weise mit Butylalkohol verestert. 300 Gewichtsteile dieses Produktes ($Kp_2 = 125-242^\circ$) werden unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 beschrieben, hydriert. Das vom Katalysator abfiltrierte Gemisch höherer Fettalkohole ist ohne Destillation völlig farblos und bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Beispiel 3: 400 Gewichtsteile eines Oxydationsproduktes aus den flüssig-festen Anteilen eines synthetischen Benzins, die keine unterhalb 180° bei 14 mm Druck siedenden Anteile enthalten, aber nicht durch Destillation gereinigt sind, werden wie in Beispiel 1 beschrieben, reduziert. Man erhält nach der Abtrennung vom Katalysator ein Gemisch höherer Fettalkohole, das von 90° bei 14 mm bis 288° bei 3 mm überdestilliert. Das Produkt ist rein weiß und bei gewöhnlicher Temperatur fest (Hydroxylzahl 260).

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches höherer Fettalkohole durch Oxydation flüssig-fester Kohlenwasserstoffgemische und nachfolgende Reduktion der Oxydationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoffe die bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhältlichen Kohlenwasserstoffgemische verwendet.