

## MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 817.291

995

## Procédé de fabrication de mélanges d'alcools gras supérieurs et de leurs dérivés.

Société : HENKEL &amp; Cie G. m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 2 février 1937, à 14<sup>h</sup> 43<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 24 mai 1937. — Publié le 31 août 1937.

(2 demandes de brevets déposées en Allemagne les 17 février et 3 avril 1936. — Déclaration du déposant.

Les mélanges d'alcools gras supérieurs reçoivent de nombreuses applications industrielles. Tels quels, ou à l'état de leurs produits de transformation, il représentent des substances précieuses pour les applications les plus diverses pour l'amélioration des textiles, dans les industries des cuirs et du papier, etc. On sait que l'on obtient ces mélanges d'alcools gras supérieurs, contenant essentiellement des alcools de  $C^6H^{17}OH$  jusqu'à  $C^{18}H^{37}OH$  si l'on réduit des corps gras naturels au moyen d'hydrogène en présence de catalyseurs ou de sodium métallique et d'alcools. On est donc obligé, pour leur fabrication, d'avoir recours à des matières premières déterminées, à savoir les graisses, et on n'a pas encore réussi jusqu'ici à fabriquer de tels mélanges d'alcools gras à partir d'autres matières premières.

Or, la demanderesse a trouvé, après de longs travaux, que l'on peut aussi fabriquer de tels mélanges précieux d'alcools gras supérieurs au moyen d'autres matières premières, la matière de départ employée à cet effet étant constituée par un mélange liquide-solide d'hydrocarbures supérieurs, obtenu au cours de la fabrication d'essence synthétique au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On sait que le procédé de

Franz Fischer permet de fabriquer de l'essence synthétique au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène (voir « Brennstoff-Chemie » 1928, page 21 et 1932, page 461 et suivantes). Dans la préparation de cette essence synthétique brute, on obtient, en grande quantité, le mélange liquide-solide d'hydrocarbures supérieurs; jusqu'ici ce mélange est resté inutilisé, à cause de ses propriétés physiques. Il n'est pas approprié comme combustible pour les moteurs à explosions du type normal à cause de son point d'ébullition élevé, et il ne peut non plus servir de lubrifiant à cause de son peu de viscosité et de son faible pouvoir lubrifiant.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, on a trouvé que ce mélange liquide-solide d'hydrocarbures supérieurs, obtenu au cours de la préparation de l'essence synthétique, constitue une matière brute excellente pour la fabrication d'un mélange d'alcools gras supérieurs contenant essentiellement des alcools de  $C^6H^{17}OH$  à  $C^{18}H^{37}OH$ . Pour fabriquer ces mélanges d'alcools, on soumet ce mélange d'hydrocarbures à une oxydation connue en soi et on transforme les fractions composées d'acides et de leurs dérivés, tels que des esters et des lactones, en alcools gras par une réduction suivant des procédés connus, telle

Prix du fascicule : 6 francs.

que la réduction sous haute pression ou la réduction par des métaux alcalins et des alcools.

L'oxydation du mélange liquide-solide d'hydro-carbures provenant de la synthèse de l'essence peut avoir lieu par un traitement au moyen d'oxygène, de gaz contenant de l'oxygène ou de composés cédant de l'oxygène tels que l'ozone, les oxydes d'azote, l'acide nitrique ou l'acide chromique, en phase liquide ou de vapeur, en présence ou en l'absence de catalyseurs tels que des métaux lourds ou leurs sels, par exemple le manganèse, le nickel, le cobalt, le cuivre, le fer, le chrome ou aussi le plomb et le vanadium, ainsi qu'en présence ou en l'absence d'alcalis, de terres alcalines et de leurs sels. Les métaux cités peuvent aussi être en présence à l'état de savons des acides gras saturés ou non saturés, des acides naphthéniques ou des acides résiniques, qui entrent en solution colloïdale dans le mélange d'hydrocarbures. Le cas échéant, le mélange d'oxydation peut être soumis à un traitement préparatoire avant la réduction, pour séparer les alcools qui se sont formés ou les éléments non oxydés, ou pour enrichir les produits de l'oxydation dans des fractions particulières.

La réduction des produits d'oxydation formés pour les transformer en un mélange d'alcools gras supérieurs a lieu de façon connue. On peut effectuer la réduction, par exemple, par traitement des produits d'oxydation avec de l'hydrogène à des températures élevées de 200 à 350° et sous des pressions élevées de 50 à 300 atm. en présence de catalyseurs appropriés tels que le nickel, le cuivre, le cobalt, le chrome ou de catalyseurs mixtes constitués par ces métaux, ou encore en présence de métaux précieux. Au lieu des produits d'oxydation, on peut aussi utiliser leurs dérivés. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut transformer les composés acides en esters ou anhydrides, puis réduire ceux-ci.

Une autre voie pour la réduction des produits de l'oxydation consiste à faire agir des métaux alcalins, en particulier du sodium, et des alcools d'après Bouveault-Blanc en particulier sur les esters que l'on obtient par estérification des composants acides avec des alcools.

Un avantage particulier sur les autres procédés déjà connus de fabrication d'alcools de paraffine consiste aussi en ce que la réduction a lieu simplement et franchement, sans mesures de précaution spéciales. Cela est dû au fait que les produits de l'oxydation sont exempts de toxiques de catalyseurs, en particulier de soufre.

Les mélanges d'alcools gras supérieurs obtenus par le nouveau procédé ont beaucoup d'analogie avec les mélanges d'alcools supérieurs tels qu'on ne pouvait les obtenir jusqu'ici que par réduction de graisses. On peut donc les employer, comme ces derniers mélanges, pour des applications variées.

On a trouvé, en outre, que les mélanges d'alcools gras supérieurs obtenus de cette manière, ainsi que les mélanges analogues d'alcools gras peuvent être transformés par sulfonation en dérivés précieux.

Cette sulfonation peut avoir lieu par traitement avec des agents sulfonants connus, tels que l'acide sulfurique concentré, l'acide sulfurique fumant, l'acide chlorosulfonique, et on peut alors employer aussi des solvants tels que l'éther ou l'éther dibutylique, ainsi que des hydrocarbures de benzène, des hydrocarbures chlorés, etc. et, en outre, des composés d'addition d'acide chlorosulfonique ou de SO<sub>3</sub> à des éthers, des esters ou des amines tertiaires telles que la pyridine; le cas échéant on peut opérer aussi en présence d'agents déshydratants.

Le produit de la sulfonation peut être neutralisé ensuite par des agents alcalins tels que des lessives alcalines, des carbonates alcalins, de l'ammoniaque ou des bases organiques.

Le mélange de sulfonates d'alcools gras ainsi obtenu a une grande analogie avec les sulfonates d'alcools gras connus, tels qu'on ne pouvait les fabriquer jusqu'ici qu'au moyen de graisses. Il peut servir de la même façon d'agent mouillant, de lavage, de nettoyage, émulsionnant et dispersif dans les industries les plus diverses, en particulier, dans l'industrie textile.

*Exemple 1.* — Un mélange liquide-solide d'hydro-carbures, obtenu au cours de la préparation d'une essence synthétique d'après Franz Fischer, est oxydé par insuffla-

tion d'air, en présence d'un savon à base de manganèse, à une température de 100 à 150°. 300 parties en poids du mélange d'oxydation (point d'ébullition 4.140-230°) débarrassé des produits non oxydés, sont traitées en présence d'un catalyseur de chromite de cuivre d'après Atkins à 250-300° en remuant, au moyen d'hydrogène, sous une pression d'environ 200 à 250 atm. au-dessus de la pression atmosphérique. La réduction terminée, on sépare le catalyseur. On obtient un mélange d'alcools gras supérieurs pouvant être épuré, le cas échéant, par distillation dans le vide (Point d'ébullition 12.110-270°; indice d'hydroxyle 248). Ce mélange a la blancheur de la neige et il est solide à la température ordinaire.

*Exemple 2.* — Le mélange d'oxydation suivant l'exemple 1 est estérifié de façon connue avec de l'alcool butylique. 300 parties en poids de ce produit (Point d'ébullition 2.125-242°) sont hydrogénées dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Le mélange d'alcools gras supérieurs séparé du catalyseur par filtrage est complètement incolore sans distillation et solide à la température ordinaire.

*Exemple 3.* — 400 parties en poids d'un produit d'oxydation des fractions liquides-solides d'une essence synthétique ne contenant pas de fractions bouillant au-dessous de 130°, à 14 mm., mais n'ayant pas été épurées par distillation, sont réduites de la manière décrite dans l'exemple 1. Après séparation du catalyseur, on obtient un mélange d'alcools gras supérieurs qui passe en distillé de 90° à 14 mm. jusqu'à 288° à 3 mm. Le produit est d'un blanc pur et il est solide à la température ordinaire. Il possède l'indice d'hydroxyle 260.

4° Par insufflation d'air en présence d'un savon à base de manganèse, à une température de 100 à 150°, un mélange d'hydrocarbures supérieurs comme on l'obtient dans la synthèse de l'essence d'après Franz Fischer est oxydé. Après séparation de la majeure partie du produit insaponifiable, le produit de l'oxydation est transformé en un mélange d'alcools gras par traitement avec de l'hydrogène sous une pression élevée et à des températures élevées.

On mélange 113 parties en poids de ce

mélange d'alcools gras (Point d'ébullition 12.110-270°, indice d'hydroxyle 248), avec 20 parties en poids de pyridine, et on ajoute le mélange à un mélange de 120 parties en poids de pyridine et de 67 parties en poids d'acide chlorosulfonique, en remuant et en refroidissant. On maintient la température à 40°. Après la neutralisation par de la lessive de soude caustique, séparation de la pyridine par distillation et séchage, on obtient le mélange de sulfonates d'alcools gras à l'état de poudre incolore se dissolvant dans l'eau en donnant une solution limpide. Cette solution mousse et mouille parfaitement.

*Exemple 5.* — 125 parties en poids d'un mélange d'alcools gras, obtenu comme décrit dans l'exemple 4 (indice d'hydroxyle 225), sont dissoutes dans 125 parties en poids d'éther et sont additionnées lentement de 67 parties en poids d'acide chlorosulfonique, en remuant et en refroidissant, et en ne laissant pas monter la température au-dessus de 20°. Après neutralisation par de la lessive de soude caustique, la solution aqueuse est séchée sous pulvérisation. On obtient une poudre blanche ayant toutes les propriétés des sulfonates d'alcools gras connus.

*Exemple 6.* — 107 parties en poids d'un mélange d'alcools gras, obtenu par réduction d'un produit d'oxydation d'hydrocarbures aliphatiques supérieurs provenant de la synthèse de l'essence au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène (Points d'ébullition de 90° à 288°, indice d'hydroxyle 260) sont sulfonées avec 67 parties en poids d'acide chlorosulfonique, comme décrit dans l'exemple 5. Par le séchage sous pulvérisation du produit de sulfonation neutralisé, on obtient également un mélange de sulfonates d'alcools gras ayant les propriétés d'un mélange de sulfonates d'alcools gras obtenu au moyen d'huile de coco.

#### RÉSUMÉ :

1° Procédé de fabrication d'un mélange d'alcools gras supérieurs, caractérisé en ce que l'on oxyde le mélange liquide-solide d'hydrocarbures obtenu dans la synthèse de l'essence au moyen d'oxyde de carbone et d'hydrogène et que l'on réduit les pro-

[817.291]

— 4 —

duits de l'oxydation pour les transformer en alcools.

2° Procédé suivant 1°, caractérisé en ce que l'on traite par des agents de sulfonation le mélange d'alcools gras obtenu, et qu'on le neutralise, le cas échéant. 5

Société : HENKEL & Cie G. m. b. H.

Par procuration :

L. CHASSEVENT et P. BROZ.