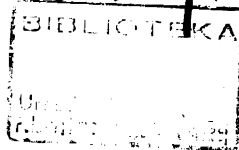


URZĄD PATENTOWY



C07c 29/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26073.

Kl. 12 o, 5/02.

Henkel & Cie., G. m. b. H.
(Düsseldorf, Niemcy).

Sposób wytwarzania mieszanin wyższych alkoholi tłuszczowych i ich pochodnych sulfonowych.

Zgłoszono 18 stycznia 1937 r.

Udzielono 19 stycznia 1938 r.

Pierwszeństwo: 17 lutego 1936 r. dla zastrz. 1; 3 kwietnia 1936 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych często stosuje się w przemyśle. Stanowią one same lub w postaci ich produktów przemiany cenne środki, nadające się do polepszania wyrobów włókienniczych, do zastosowania w przemyśle skórniczym i papierniczym lub do celów podobnych. Te mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych, zawierające zasadniczo alkohole o wzorach sumarycznych od $C_8H_{17}OH$ do $C_{18}H_{37}OH$, otrzymuje się, jak wiadomo, w ten sposób, że tłuszcze naturalne redukuje się za pomocą wodoru w obecności katalizatorów lub sodu metalicznego i niższych alkoholi alifatycznych, np. alkoholu etylowego, propylowego, butylowego. Do wyrobu tych alkoholi trzeba więc, jako surowce,

stosować tłuszcze, przy czym dotychczas wytwarzanie takich mieszanin alkoholi tłuszczowych z innych materiałów wyjściowych nie było możliwe.

Po długotrwałych próbach stwierdzono obecnie, że takie cenne mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych można również wytwarzać z innych surowców, a mianowicie stosuje się jako materiał wyjściowy mieszaninę wyższych węglowodorów, otrzymywanych przy przeróbce syntetycznej benzyny z tlenku węgla i wodoru. Z tlenku węgla i wodoru można, jak wiadomo, według sposobu Franza Fischera wytworzyć benzynę syntetyczną (porówn. Brennstoff-Chemie, 1928, str. 21 oraz 1932, str. 461 i następne). Przy przeróbce tej surowej ben-

zyny syntetycznej otrzymuje się większe ilości ciastowatej mieszaniny węglowodorów wyższych; mieszanina ta jednak nie miała dotychczas zastosowania z powodu jej właściwości fizycznych. Wskutek swego wysokiego punktu wrzenia nie nadaje się mieszanina ta jako paliwo do zwykłych silników spalinowych ani też jako smar z powodu swej małej lepkości i niedostatecznych właściwości smarowych.

Jak wyżej wspomniano, stwierdzono, że ta mieszanina ciastowata, składająca się z wyższych węglowodorów, otrzymana przy przeróbce benzyny syntetycznej, stanowi doskonały materiał wyjściowy do wytwarzania mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych, zawierającej przeważnie alkohole o wzorach sumarycznych od $C_8H_{17}OH$ do $C_{18}H_{37}OH$. W celu wytworzenia tych mieszanin alkoholi tłuszczowych postępuje się w ten sposób, że wspomnianą mieszaninę węglowodorów, otrzymywanych przy syntezie benzyny, poddaje się znanemu utlenianiu i składniki takie, jak kwasy i ich pochodne, np. estry i laktony, przeprowadza się przy zastosowaniu redukcji według znanych sposobów, np. redukcji pod dużym ciśnieniem lub redukcji za pomocą metali potasowcowych i alkoholi w alkohole tłuszczowe.

Utlenianie ciastowatej mieszaniny węglowodorów, otrzymywanych przy syntezie benzyny z tlenku węgla i wodoru, może być uskuteczniane przez traktowanie mieszaniny tej tlenem, gazami zawierającymi tlen lub też związkami wydzielającymi tlen, jak np. ozonem, tlenkami azotu, kwasem azotowym lub chromowym w fazie ciekłej lub parowej w obecności katalizatorów, np. metali ciężkich lub ich soli, mianowicie manganu, niklu, kobaltu, miedzi, żelaza, chromu albo także ołowiu i wanadu lub bez nich oraz w obecności potasowców, wapniowców lub ich soli albo bez nich. Wspomniane metale mogą być również obecne w postaci mydeł nasyconych lub nienasyco-

nych kwasów tłuszczowych, kwasów nftenowych lub kwasów żywicznych, rozpuszczających się koloidalnie w mieszaninie węglowodorów. Mieszanina utleniona może być przed redukcją poddana przeróbce, za pomocą której oddziela się wytworzone alkohole albo składniki nieutlenione lub wzbogaca w poszczególnych frakcjach produkty utleniania.

Redukcję wytworzonych produktów utleniania na mieszaninę wyższych alkoholi tłuszczowych przeprowadza się w sposób znany. Można redukcję przeprowadzać np. przez traktowanie produktów utleniania wodorem w temperaturach 200 — 350°C i pod ciśnieniem 50 — 300 atm. w obecności odpowiednich katalizatorów, np. niklu, miedzi, kobaltu, chromu, lub mieszaniny katalizatorów, składającej się z tych metali albo także z metali szlachetnych.

Zamiast produktów utleniania można również stosować ich pochodne. Można zatem kwaśne składniki przeprowadzać np. w ich estry lub bezwodniki i następnie je redukować.

Inny sposób redukcji produktów utleniania polega na oddziaływaniu metalami potasowcowymi, zwłaszcza sodem, oraz alkoholami według Bouveault-Blanca, zwłaszcza na estry otrzymywane przez zestrowanie kwaśnych składników alkoholami.

Znaczną zaletę sposobu niniejszego w porównaniu z innymi znanymi sposobami wytwarzania alkoholi tłuszczowych stanowi także to, że redukcja produktów utlenionych przebiega łatwo i bez przeszkód bez stosowania specjalnych zabiegów. Jest to możliwe dzięki temu, że produkty utleniania nie zawierają składników szkodliwych, pochodzących z katalizatorów, zwłaszcza siarki. Mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych, otrzymywane według sposobu niniejszego, dorównywiają mieszaninom wyższych alkoholi, otrzymywanym dotychczas tylko przez redukcję tłuszczów. Można je wobec tego stosować do różnych celów.

Ponadto stwierdzono, że otrzymywane w ten sposób mieszaniny wspomnianych wyższych alkoholi tłuszczowych mogą być, tak samo jak odpowiednie mieszaniny alkoholi tłuszczowych, przeprowadzane przez sulfonowanie w wartościowe pochodne.

Proces sulfonowania może być uskuteczniany przez traktowanie znanymi środkami sulfonującymi, np. stężonym kwasem siarkowym, dymiącym kwasem siarkowym, kwasem chlorosulfonowym, przy czym można stosować również rozpuszczalniki, np. eter lub eter dwubutyłowy oraz węglowodory benzynowe, węglowodory chlorowane lub podobne, jak również związki addycyjne kwasu chlorosulfonowego względnie SO_3 i eterów, estrów lub amin trzeciorzędowych, np. pirydyny. W pewnych przypadkach można również przeprowadzać sposób niniejszy w obecności środków odciągających wodę.

Produkt sulfonowania może być następnie zobojętniany środkami zasadowymi, np. ługami potasowcowymi, węglanami potasowcowymi, amoniakiem lub zasadami organicznymi.

Otrzymywana mieszanina sulfonianów alkoholi tłuszczowych dorównywa znanym sulfonianom alkoholi tłuszczowych, jakie otrzymywano dotychczas tylko przy użyciu tłuszczów. Może ona być więc użyta jako środek do zwilżania, prania, czyszczenia, emulgowania i rozpraszania w różnych gałęziach przemysłu, zwłaszcza w przemyśle włókienniczym.

Przykład I. Ciastowatą mieszaninę węglowodorów, otrzymaną przy przeróbce syntetycznej benzyny według Franza Fischera, utlenia się przez przedmuchiwanie powietrza w obecności mydła manganowego w temperaturze 100 — 150°C. 300 części wagowych mieszaniny utlenionej (punkt wrzenia 140 — 230°C pod ciśnieniem 4 mm), uwolnionej od nieutlenionych składników w znany sposób przez zmydlanie, wyługowanie, wyciskanie lub podobnie, traktuje

się mieszając w obecności katalizatora miedziowo-chromitowego według Atkinsa w temperaturze 250 — 300°C wodorem pod ciśnieniem około 200 — 250 atm. Po ukończonej redukcji masę reakcyjną oddziela się od katalizatora. Otrzymuje się mieszaninę wyższych alkoholi tłuszczowych, którą można oczyścić przez destylację w próżni (punkt wrzenia 110 — 270°C pod ciśnieniem 12 mm; liczba hydroksylowa 248). Otrzymana mieszanina jest śnieżnobiała i jest stała w zwykłej temperaturze.

Przykład II. Mieszaninę, utlenioną według przykładu I, estruje się w znany sposób alkoholem butylowym. 300 części wagowych tego produktu reakcji (punkt wrzenia 125 — 249°C pod ciśnieniem 2 mm) uwodornia się w warunkach takich samych, jak w przykładzie I. Mieszanina wyższych alkoholi tłuszczowych, odfiltrowana od katalizatora, jest bez destylacji zupełnie bezbarwna i stała w zwykłej temperaturze.

Przykład III. 400 części wagowych produktu utleniania, otrzymanego z ciastowatych składników benzyny syntetycznej, nie zawierających składników wrzących poniżej 130°C pod ciśnieniem 14 mm słupa rtęci, nie oczyszczonych jednak przez destylację, redukuje się w sposób, opisany w przykładzie I. Po oddzieleniu od katalizatora otrzymuje się mieszaninę wyższych alkoholi tłuszczowych, którą można predestylować począwszy od 90°C pod ciśnieniem 14 mm do 288°C pod ciśnieniem 3 mm. Otrzymany produkt jest czysto biały i stały w zwykłej temperaturze. Produkt ten wykazuje liczbę hydroksylową 260.

Przykład IV. Mieszaninę wyższych węglowodorów, otrzymywaną przy syntezie benzyny według Franza Fischera, utlenia się przez przedmuchiwanie powietrza w obecności mydła manganowego w temperaturze 100 — 150°C. Produkt utleniania zostaje po oddzieleniu większej ilości składników niezmydlających się przeprowadzony przez traktowanie wodorem pod zwiększo-

nym ciśnieniem i w podwyższonych temperaturach w mieszaninę wyższych alkoholi tłuszczowych.

113 części wagowych tej mieszaniny alkoholi tłuszczowych (punkt wrzenia 110 — 270°C pod ciśnieniem 12 mm; liczba hydroksylowa 248) zadaje się 20 częściami wagowymi pirydyny i 67 częściami wagowymi kwasu chlorosulfonowego mieszając i chłodząc. Temperaturę utrzymuje się = 40°C. Po zobojętnieniu ługiem sodowym, oddestylowaniu pirydyny i wyparowaniu otrzymuje się mieszaninę sulfonianów wyższych alkoholi tłuszczowych w postaci bezbarwnego proszku, rozpuszczającego się dobrze w wodzie. Otrzymany roztwór pieni się i zwilża doskonale.

Przykład V. 125 części wagowych mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych (liczba hydroksylowa 225), otrzymanej w taki sam sposób jak według przykładu IV, rozpuszcza się w 125 częściach wagowych eteru i chłodząc oraz mieszając zadaje 67 częściami wagowymi kwasu chlorosulfonowego, przy czym temperatura nie powinna wzrastać powyżej 20°C. Po zobojętnieniu ługiem sodowym wyparowuje się otrzymany roztwór wodny rozpylając go. Otrzymuje się biały proszek, posiadający wszystkie właściwości znanych sulfonianów alkoholi tłuszczowych.

Przykład VI. 107 części wagowych mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych, otrzymanej przez redukcję produktu utleniania wyższych węglowodorów alifatycz-

nych, otrzymywanych przy syntezie benzyny z tlenku węgla i wodoru (punkt wrzenia 90°C pod ciśnieniem 14 mm; punkt wrzenia 288°C pod ciśnieniem 3 mm; liczba hydroksylowa 260) sulfonuje się, jak opisano w przykładzie V, za pomocą 67 części wagowych kwasu chlorosulfonowego. Z zobojętnionego produktu sulfonowania, wysuszonego przez rozpylanie, otrzymuje się również mieszaninę sulfonianów wyższych alkoholi tłuszczowych, posiadającą właściwości mieszaniny sulfonianów alkoholi tłuszczowych, otrzymanej z oleju kokosowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mieszaniny wyższych alkoholi tłuszczowych, przeważnie o wzorach sumarycznych od $C_8H_{17}OH$ do $C_{18}H_{37}OH$, znamienny tym, że ciastowatą mieszaninę wyższych węglowodorów, otrzymywanych przy syntezie benzyny z tlenku węgla i wodoru, utlenia się i powstałe produkty utleniania redukuje się na wspomniane wyższe alkohole tłuszczowe.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że otrzymaną mieszaninę wyższych alkoholi tłuszczowych traktuje się środkami sulfonującymi i następnie ewentualnie zobojętnia.

Henkel & Cie., G. m. b. H.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

