

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 850.756

992.

Procédé de fabrication d'un mélange de paraffines facilement oxydable en acides gras.

SOCIÉTÉ HENKEL & C^e G. m. b. H. résidant en Allemagne.

Demandé le 23 février 1939, à 15^h 4^m, à Paris.

Délivré le 18 septembre 1939. — Publié le 26 décembre 1939.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 28 avril 1938. — Déclaration du déposant.)

Dans l'hydrogénation d'oxyde de carbone, en particulier sous application de pression, il se forme, entre autres, des hydrocarbures à poids moléculaire très élevé, dont le poids moléculaire moyen est au-dessus de 600 et dont les points d'ébullition sont au-dessus de 450° sous pression normale (= environ 300°/15 mm.). Ces hydrocarbures de paraffine se laissent bien oxyder sans difficulté avec de l'air en acides carboxyliques, d'après des procédés connus; mais comme le poids moléculaire de ces acides n'est que de peu inférieur à celui des paraffines de départ, leur emploi pour la fabrication de savons utilisables ne peut pas être envisagé en raison de leur longueur de chaîne. De tels savons ne possèdent notamment aucune solubilité à l'eau, et ils n'ont ni pouvoir de lavage ni pouvoir moussant.

Si l'on transforme les paraffines à poids moléculaire élevé, avant l'oxydation, d'après l'un des procédés de cracking connus, en fractions de dissociation de longueur de chaîne appropriée, on obtient des hydrocarbures non saturés, qui montrent, par exemple, des indices d'iode de 40 à 60. Ces hydrocarbures sont aussi mal appropriés pour la fabrication d'acides gras, car l'oxydation s'accomplit bien nettement, mais on obtient principalement des acides gras d'un brun

foncé, mal distillables et dégageant une mauvaise odeur.

Or, la demanderesse a trouvé que l'on obtient, au moyen de paraffines à poids moléculaire très élevé, un mélange de paraffines facilement oxydable en acides gras précieux, en soumettant de telles paraffines à un cracking connu en soi, et en hydrogénant en même temps ou ensuite les produits cracqués. Le cracking des paraffines à poids moléculaire élevé peut être effectué d'après des procédés de cracking connus en soi; par exemple par chauffage des paraffines à des températures au-dessus de 350°. Le processus de cracking peut être exécuté sous pression, à la pression normale ou sous dépression.

On a constaté qu'une distillation de cracking dans le vide donne, comparativement à une dissociation sous surpression, des rendements plus favorables en ce qui concerne les hydrocarbures voulus. Par une distillation de cracking dans un vide de 100 mm. par exemple, on peut obtenir environ 60 à 70 % d'hydrocarbures bouillant entre 320 et 450°, en plus de 30 à 40 % environ de composés gazeux et de composés bouillant au-dessous de 320°.

Le cracking de la paraffine peut être effectué aussi en présence de catalyseurs tels

Prix du fascicule : 10 francs.

que le chlorure d'aluminium, le chlorure de fer, le chlorure de zinc ou de terres actives et de charbon, ou en présence de métaux à activité capillaire ou d'autres composés métalliques.

L'hydrogénation peut être exécutée aussi d'après des procédés connus et elle est effectuée de préférence avec de l'hydrogène gazeux à des températures élevées, en employant des catalyseurs d'hydrogénation, le cas échéant sous pression élevée.

Les hydrocarbures obtenus ont leur point d'ébullition entre environ 320 à 450° (= environ 187 à 300°/15 mm.); ils possèdent un poids moléculaire moyen de 270 à 320 et ils se composent de paraffines avec environ 18 à 28 atomes de C. Ces paraffines se laissent oxyder facilement, sans difficulté technique, en acides gras précieux, d'après des procédés connus. Après le traitement complémentaire, ces acides gras sont très clairs et ils donnent des savons de qualité excellente.

Exemple 1. — 1.000 parties en poids d'une paraffine à poids moléculaire élevé avec les indices caractéristiques suivants :

Point d'ébullition au-dessus de 450°/760 mm.;

Poids moléculaire, 635;

Point d'égouttage, 107°;

Indice d'iode, 2

sont chauffées dans un autoclave à haute pression à 300° et sont refoulées ensuite, pendant 50 minutes, à travers un tuyau en acier en forme de serpent, sous une surpression de 75 atmosphères. Le tuyau en acier se trouve dans un bain métallique qui est chauffé à 450° C.

Le produit cracké obtenu montre la composition suivante :

11,7 % de produits gazeux;

38,5 % d'hydrocarbures bouillant jusqu'à 320° (= 187°/15 mm.);

27,5 % d'hydrocarbures bouillant de 320 à 450° (= 187-300°/15 mm.);

33,6 % d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 450°.

Les parties bouillant au-dessus de 450° qui n'ont pas encore été suffisamment dissociées par ce cracking, peuvent être soumises à un cracking complémentaire.

La fraction bouillant de 320 à 450°

montre les indices caractéristiques suivants :

Poids moléculaire, 288;

Point d'égouttage, 39,50;

Indice d'iode, 50.

Par traitement des hydrocarbures non saturés, dans l'autoclave avec de l'hydrogène, en employant du kieselguhr de nickel comme catalyseur, et par chauffage à 150-200° sous une pression initiale de 100 atmosphères au-dessus de la pression atmosphérique, on obtient un mélange de paraffines qui possède l'indice d'iode 0.

Les hydrocarbures saturés ont été oxydés avec de l'air, de manière connue, jusqu'à l'indice de saponification 150. Après la saponification des acides carboxyliques formés, le produit de l'oxydation a été séparé, par extraction avec de la benzine, en partie insaponifiable et en composants acides. L'élimination de la partie insaponifiable peut être effectuée aussi par distillation.

Les acides gras obtenus par acidification des savons débarrassés de la partie insaponifiable sont d'un brun clair et possèdent les indices caractéristiques suivants :

Indice d'acide, 215;

Indice de saponification, 246,5;

Indice d'ester, 31,5;

Indice de OH, 18;

Indice de CO, 12;

Indice d'iode, 2.

Les acides gras se laissent distiller jusqu'à un résidu de 4 % et ils donnent des savons excellents.

A titre de comparaison, les indices caractéristiques des acides gras qui ont été obtenus exactement de la même manière avec la fraction d'hydrocarbure non hydrogénée et qui ont un aspect d'un brun très foncé, sont les suivants :

Indice d'acide, 153;

Indice de saponification, 209;

Indice d'ester, 56;

Indice de OH, 63;

Indice de CO, 25;

Indice d'iode, 7.

La distillation de ces acides laisse des résidus de 16 %.

Exemple 2. — Une paraffine bouillant au-dessus de 450°/760 mm., obtenue par réduction d'oxyde de carbone sous pression d'après Fr. Fischer, est distillée dans un

alambic en fer, sous un vide de 100 mm. et à une température de 370-420° (du liquide bouillant), à une vitesse de 10 kg. de distillé/90 minutes. Dans ces conditions, on obtient un mélange de produits crackés liquides et solides en un rendement de 96% à côté de 4% d'hydrocarbures gazeux. Les produits liquides et solides se composent de :

10 23 % d'hydrocarbures bouillant jusqu'à 320°;
 38 % d'hydrocarbures bouillant de 320 à 450°;
 19 % d'hydrocarbures bouillant au-dessus de 450°

15 La fraction d'hydrocarbures bouillant de 320 à 450° montre les indices caractéristiques suivants :

Poids moléculaire, 305;
 20 Indice d'iode, 48,5;
 Elle se laisse durcir jusqu'à un indice

d'iode de 2 par chauffage avec de l'hydrogène, à une surpression initiale de 20 atmosphères et l'emploi d'un catalyseur de nickel, dans l'autoclave, à 50-150°.

25

Le mélange de paraffines se laisse oxyder sans difficulté en acides gras précieux, de la même manière que dans l'exemple 1.

RÉSUMÉ.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un mélange de paraffines facilement oxydable en acides gras précieux, caractérisé en ce que des paraffines à poids moléculaire très élevé, en particulier celles qui sont obtenues par l'hydrogénation d'oxyde de carbone, sont soumises à un cracking et que les produits crackés sont hydrogénés.

35

SOCIÉTÉ HENKEL & C^e G. m. b. H.

Par procuration :

L. GRASSEVENT et P. BROU.