

MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 4.

N° 872.069

Procédé de fabrication d'acides gras de poids moléculaire élevé.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 10 mai 1941, à 11^h 21^m, à Paris.

Délivré le 29 janvier 1942. — Publié le 28 mai 1942.

(1^{re} demandes de brevets déposées en Allemagne la 1^{re} le 28 juin 1940 ; la 2^e le 29 juin 1940. — Déclaration du déposant.)

On a déjà obtenu des acides gras en particulier des acides gras de poids moléculaire élevé, en oxydant des hydrocarbures paraffiniques. On effectue de telles oxydations, par exemple, à l'aide d'air, d'oxygène, d'ozone, des composés oxygénés de l'azote ou d'autres composés libérant de l'oxygène. L'action électrolytique de l'oxygène permet aussi de convertir des hydrocarbures paraffiniques en acides gras correspondants.

Pour fabriquer ces acides gras, on utilise principalement des paraffines de lignite ou de pétrole, qui sont en grande partie composés d'hydrocarbures paraffiniques fortement ramifiés et à bas point de fusion. La matière dont on part contient généralement en plus d'hydrocarbures saturés, de faibles quantités de composés oxygénés et d'esters, ce qui facilite notablement la fixation de l'oxygène.

Dans l'industrie, l'oxydation de la paraffine s'effectue dans la plupart des cas avec de l'oxygène ou de l'air, le cas échéant avec l'aide de catalyseurs appropriés, par exemple d'oxydes ou sels métalliques. L'oxydation à l'aide de solutions sulfuriques de sels de chrome n'a pas été pratiquement réalisée parce que ce procédé ne permet pas d'obtenir de bons rendements.

Or on a fait cette observation surprenante qu'il est facile d'oxyder des paraffines de poids moléculaire élevé, provenant de l'hy-

drogénation de l'oxyde de carbone, à l'aide de solutions de sels de chrome et d'obtenir ainsi des mélanges d'acides gras particulièrement intéressants si l'on répète plusieurs fois l'opération. Les produits d'oxydation obtenus ont une grande analogie avec ceux des cires fossiles et se prêtent d'une manière particulièrement avantageuse à la préparation d'émulsions de cires.

Convient tout particulièrement les paraffines dures synthétiques fondant à 25° et au-dessus. Les paraffines en plaque résultant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et ayant un point de fusion de l'ordre de 52° à 60° peuvent aussi être converties d'une manière satisfaisante en acides gras d'un genre analogue.

Pour convertir les paraffines en acides gras, on les fond et, à une température supérieure à leur point de fusion, on les amène au contact d'une solution sulfurique de bichromates alcalins. Un traitement plusieurs fois répété est nécessaire pour assurer une oxydation suffisante. Les sels chromiques de sodium utilisés contiennent le chrome à l'état hexavalent, qui passe à l'état trivalent au cours de l'oxydation. La solution de sulfate de chrome-sulfate de sodium obtenu est reconvertie en bichromate de sodium d'une manière connue en soi, par exemple électrolytiquement.

Il a en outre été découvert qu'on peut ob-



tenir ces acides gras dans un temps beaucoup plus court et avec des rendements notablement plus élevés si l'on utilise comme matière initiale des paraffines qui ont préalablement été partiellement chlorées et dont la teneur en chlore a ensuite été de nouveau dissociée d'une manière appropriée, par exemple par chauffage de la matière à environ 300°. De tels produits résultant d'un traitement par le chlore suivi d'une séparation du chlore ont un caractère oléfinique prononcé et sont très faciles à convertir en acides gras précieux, par exemple à l'aide de bichromates.

Des produits d'oxydation particulièrement intéressants peuvent être dérivés de cette manière des paraffines dures résultant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone. On constate d'une façon tout à fait inattendue qu'ils ont une grande analogie avec les produits d'oxydation de la cire fossile et qu'ils se prêtent très avantageusement à la fabrication des encaustiques, pâtes à polir et produits d'entretien des cuirs.

On complètera l'explication du présent procédé à l'aide des exemples de réalisation suivants:

Exemple 1. — 200 gr. de paraffine dure non raffinée, obtenue par l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et ayant un point de fusion de 95°, ont été chauffés à 125° pendant qu'on remuait, avec 2.500 gr. d'un acide sulfurique à 55 % dans lequel 250 gr. de bichromate de sodium avaient préalablement été dissous. Après environ 4 heures de réaction, tout l'oxygène disponible pour l'oxydation avait été complètement utilisé et le chrome hexavalent était converti en chrome trivalent. Ayant séparé la solution sulfurique de chrome utilisée de la masse de paraffine, on a traité celle-ci dans les mêmes conditions par une solution fraîche d'acide sulfurique et de chrome. Après quatre oxydations suivies d'une purification, on a obtenu un produit dont l'indice de neutralité était de 32, alors que l'indice de saponification déterminé était de 32. On en déduit une teneur de 34 % environ en acides gras exempts d'esters, le reste étant composé de paraffines. La production de paraffine oxydée était de 150 gr. alors que les autres hydrocarbures avaient été convertis

en produits d'oxydation gazeux ou solubles dans l'eau.

Exemple 2. — 200 gr. de paraffine en plaque, obtenue par hydrogénation de l'oxyde de carbone, ont été mélangés, pendant qu'on agitait énergiquement, avec une solution de 300 gr. de bichromate de sodium dans 2.500 gr. d'acide sulfurique à 40 %. La température a été maintenue à 110° pendant le traitement. Après 8 heures, l'oxygène libre du bichromate de sodium avait été complètement utilisé. Ayant séparé par écoulement le mélange de sulfate de sodium et d'acide chromique, on a répété le même traitement avec une solution fraîche. Après cinq oxydations, on avait obtenu un produit exempt d'ester, qui avait un indice de neutralité de 34 et un indice de saponification également de 34. On a obtenu une production de 148 gr. de paraffine en plaque oxydée.

Exemple 3. — On a chauffé, à 150°, 200 gr. de paraffine dure non raffinée résultant de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone et ayant un point de fusion d'environ 95° et, pendant qu'on l'agitait énergiquement, on a introduit du chlore gazeux dans la matière jusqu'à ce que son poids ait été augmenté de 16 gr. On a alors chauffé à 300-310° le produit chloré ainsi obtenu jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'acide chlorhydrique gazeux. Il en est résulté un mélange d'hydrocarbures exempts de chlorure, dont le caractère était presque purement oléfinique et qui avait un indice d'iode de 48.

On a chauffé à 110° ce mélange d'hydrocarbures exempt de chlore et, pendant qu'on le soumettait à une agitation constante, on l'a mélangé avec une solution de 250 gr. de bichromate de sodium dans 2.500 gr. d'acide sulfurique à 40 %. Au bout de 7 heures de réaction, tout l'oxygène libéré du bichromate de sodium par sa réduction en chrome trivalent avait été utilisé pour l'oxydation de la paraffine. La solution d'oxydation épuisée, contenant de l'acide chromique et du sulfate de sodium, a alors été séparée et l'on a de nouveau traité par du bichromate de sodium, dans les mêmes conditions, la masse de paraffine. À l'achèvement de la seconde oxydation, suivie de la séparation de la solution et d'une purifi-

cation, on a obtenu un produit qui avait un indice de neutralité de 94,6 et un indice de saponification de 168,5. On a déterminé un indice d'iode de 2,3 ce qui montre qu'on avait obtenu des acides gras presque exclusivement saturés.

La masse de paraffine obtenue contenant des acides gras, pesait en tout 175 gr. non compris les produits d'oxydation solubles dans l'eau et gazeux, qui ont été perdus. La paraffine dure traitée a donc donné un rendement de 87 %.

Exemple 4. — Ayant chauffé à 140-150° 200 gr. de paraffine en plaque ayant un point de fusion de 52°, on a introduit du chlore gazeux dans la masse fondue maintenue agitée. Après une absorption de 20 gr. de chlore, on a chauffé le produit pendant plusieurs heures à 300°, ce qui a provoqué un dégagement de vapeurs d'acide chlorhydrique. À l'achèvement de cette séparation d'acide chlorhydrique, on avait obtenu un mélange oléfinique et exempt de chlore d'hydrocarbures, ce mélange ayant un indice d'iode de 51.

On a chauffé à 110° le produit de réaction déchloré et mélangé alors ce produit avec une solution de 250 gr. de bichromate de sodium dans 2.200 gr. d'acide sulfurique à 40 %. Au bout d'environ 9 heures, tout l'oxygène rendu libre par la réduction en chrome trivalent avait été utilisé. Ayant séparé de la masse de paraffine la solution d'oxydation épuisée, qui contenait de l'acide chromique et du sulfate de sodium, on a répété le traitement d'oxydation en appliquant les mêmes conditions pour la réaction. Après séparation de la solution utilisée et purification du produit d'oxydation, on a obtenu une masse contenant des acides gras qui avait un indice de neutralité de 91,8 et un indice de saponification de 110,4. On a déterminé un indice d'iode de 3,6 ce qui montre que des acides gras non saturés n'avaient pas été produits en quantité importante.

La production totale de paraffine contenant des acides gras s'élevait à 166 gr., ce qui correspond à un rendement de 83 % de la paraffine en plaque traitée. Le reste avait été converti en produits d'oxydation solubles dans l'eau et gazeux.

Au lieu de bichromate de sodium, on peut, pour l'oxydation, utiliser du bichromate de potassium ou du bichromate d'ammonium. L'oxydation de la paraffine, le cas échéant préalablement chlorée, est aussi réalisable d'une manière analogue à l'aide d'autres composés libérant de l'oxygène, par exemple des oxydes ou des oxyacides, de métaux électro-négatifs, de point de fusion élevé, tels que le vanadium, le manganèse et le molybdène. Les mélanges d'acides gras obtenus sont pratiquement exempts d'ester et, ainsi qu'il a été mentionné, se prêtent d'une manière extrêmement bonne à la fabrication des encaustiques, pâtes à polir et produits d'entretien des cuirs.

RÉSUMÉ:

1° Procédé de fabrication d'acides gras de poids moléculaire élevé par oxydation d'hydrocarbures paraffiniques, caractérisé par les points suivants, ensemble ou séparément:

a. Des paraffines de poids moléculaire élevé, en particulier des paraffines dures, obtenues par hydrogénation de l'oxyde de carbone, sont traitées à l'état fondu par des solutions sulfuriques de bichromates alcalins ou d'autres solutions de sels libérant de l'oxygène.

b. Le traitement par des solutions d'acide sulfurique et de bichromate alcalin est répété plusieurs fois jusqu'à ce qu'on ait obtenu une oxydation suffisante.

c. À l'aide de chlore gazeux, on convertit d'abord partiellement les paraffines à traiter en paraffines chlorées dont on sépare ensuite le chlore en les chauffant, après quoi les produits exempts de chlore résultant de ce traitement sont convertis en tout ou en partie en acides gras par des composés inorganiques libérant de l'oxygène.

2° L'application des produits d'oxydation obtenus par ce procédé à titre de matières premières entrant dans la fabrication des encaustiques, pâtes à polir ou produits d'entretien du cuir.

Société dite:

ROHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration:

SIMONNET et RIEY.