

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 341 547
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89107908.9

(51) Int. Cl.⁴: C11B 11/00

(22) Anmeldetag: 02.05.89

(30) Priorität: 09.05.88 DE 3815755

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.89 Patentblatt 89/46(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: Fleckenstein, Theo, Dr.
Pfitznerstrasse 9
D-4010 Hilden(DE)
Erfinder: Pohl, Joachim, Dr.
Leinenweberweg 23
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Göbel, Gerd, Dr.
Falkenweg 6
D-5000 Köln 40(DE)
Erfinder: Carduck, Franz-Josef, Dr.
Landstrasse 18
D-5657 Haan(DE)

(54) Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin zu Lanolinalkohol.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin. Um eine bessere Qualität des Endproduktes zu erreichen, wird vorgeschlagen, daß man Lanolin zusammen mit Wasserstoff bei Drücken von 20 bar bis 300 bar, Temperaturen von 225 °C bis 260 °C und bei Gewichtsverhältnissen von Wasserstoff : Lanolin von 1:1 bis 10:1 über Katalysatoren umsetzt, die 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, 23 bis 30 Gew.-% Chrom, 1 bis 10 Gew.-% Mangan, 1 bis 10 Gew.-% Silicium und 1 bis 7 Gew.-% Barium sowie gewünschtenfalls weitere Übergangsmetalle in Form ihrer Oxide enthalten und nach dem Calcinieren der den Katalysator bildenden Komponenten mit 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den oxidischen Katalysator, wenigstens eines Binders zu stückigen und/oder gekörnten Formlingen umgewandelt und mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gemisch aktiviert worden sind.

EP 0 341 547 A1

Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin zu Lanolinalkohol.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin zu Wollwachsalkohol oder Lanolinalkohol. Unter Lanolin wird hier wasserfreies, gereinigtes Lanolin von Standardqualität verstanden.

Lanolin oder Wollwachs ist das Talgdrüsensekret der Schafe. Aus der Rohwolle wird das Wollwachs durch maschinelles Waschen mit Seifenlauge in emulgierter Form gewonnen. Aus dieser Emulsion wird Rohlanolin gewonnen. Dieses Rohlanolin ist eine schmierig zähe, braungelbe bis braunschwarze, fettartige Masse von penetrantem, bockartigem Geruch. Durch bestimmte Reinigungsschritte, z.B. Bleichen mit Wasserstoffperoxid unter Zusatz von Phosphorsäure erhält man aus dem Rohlanolin das sogenannte Neutralwollwachs. Neutralwollwachs ist von gelber bis hellbrauner Farbe und gemildertem Geruch. Wird es noch z.B. mit Adsorptionsmitteln wie Bleicherde oder Aktivkohle nachbehandelt, so erhält man Adeps lanae, welches eine hellgelbe, fast geruchsfreie Substanz ist.

Ein Veredlungsverfahren besteht darin, Lanolin zu hydrieren. Dabei wird in der Sumpfpphase (Suspensionshydrierung) bei einem Druck von 250 bar in fünf Stufen in einem Temperaturbereich zwischen 250 °C und 310 °C katalytisch hydriert.

Da Lanolin trotz der erwähnten Reinigung noch Katalysatorgifte enthält, muß es vor dem Hydrieren entgiftet werden. Danach findet die Vorhydrierung und die anschließende Haupthydrierung statt. Trotz der Entgiftung wird eine große Menge an Katalysator, nämlich 3 bis 5 kg an Katalysatormasse pro 100 kg Lanolin verbraucht. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens besteht darin, daß infolge der relativ hohen Temperaturen Nebenreaktionen mit unerwünschten Reaktionsprodukten auftreten. Diese Reaktionsprodukte verschlechtern die Qualität des Lanolinalkohols.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in einem insbesondere kontinuierlichen Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin eine bessere Qualität des Endproduktes bei geringerem Katalysatorverbrauch zu erreichen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Lanolin zusammen mit Wasserstoff bei Drücken von 20 bar bis 300 bar, Temperaturen von 225 °C bis 260 °C und bei Gewichtsverhältnissen von Wasserstoff : Lanolin von 1:1 bis 10:1 über Katalysatoren umsetzt, die 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, 23 bis 30 Gew.-% Chrom, 1 bis 10 Gew.-% Mangan, 1 bis 10 Gew.-% Silicium und 1 bis 7 Gew.-% Barium sowie gewünschtenfalls weitere Übergangsmetalle in Form ihrer Oxide enthalten und nach dem Calcinieren der den Katalysator bildenden Komponenten mit 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf des oxidischen

Katalysator, wenigstens eines Binders zu stückigen und/oder gekörnten Formlingen umgewandelt und mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltenden Gemisch aktiviert worden sind.

5 Mit Hilfe dieses neuen Verfahrens konnte bei überraschend niedrigen Temperaturen hydriert werden, die entsprechend weniger unerwünschte Nebenprodukte zur Folge hatten. Dabei verringerte sich der Katalysatorverbrauch auf weniger als 1/9 des Wertes bei dem bekannten Verfahren. Anstelle der vorher benötigten fünf Verfahrensstufen ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren nur ein einziger Verfahrensschritt erforderlich.

10 Bei der Hydrierung des natürlichen Wollwachses, welches keine Triglyceride, also Fette, enthält, sondern ein echtes Wachs ist, wird die Esterzahl von etwa 100 auf maximal 5 gesenkt und die Hydroxylzahl entsprechend erhöht. Das bräunlich bis dunkel gefärbte Ausgangsmaterial mit unangenehmen Geruch wird farblos bis leicht gelb mit fruchtigem Geruch. Bei der Hydrierung werden die Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren zu den entsprechenden Fett- bzw. Wachsalkoholen reduziert und vorhandene olefinische Doppelbindungen abgesättigt. Die Reaktionsvorgänge bei der Hydrierung sind jedoch schon deshalb im einzelnen noch unbekannt, weil Lanolin aus einem komplizierten, in seiner Zusammensetzung noch nicht völlig aufgeklärten Esterge-

20 Das Verfahrensprodukt kann in Dermatika und kosmetischen Zubereitungen verwendet werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Umsetzung kontinuierlich erfolgt.

35 Vorteilhaft ist, wenn der Katalysator, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 32 bis 38 Gew.-% Kupfer enthält.

Vorzugsweise enthält der Katalysator, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium.

40 Bevorzugt ist auch ein Verfahren, wobei der Katalysator, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 32 bis 38 Gew.-% Kupfer, 26 bis 29 Gew.-% Chrom, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium und 0,5 bis 2 Gew.-% Silizium und zusätzlich je 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, Mangan enthält.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator eine Korngröße im Bereich von 0,2 bis 6 mm, bevorzugt von 0,5 bis 4 mm aufweist.

50 Weiterhin wird ein Katalysator bevorzugt, der eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 40 m²/g, bevorzugt von 25 bis 30 m²/g aufweist. Vorteilhaft ist ebenfalls, wenn der Katalysator ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 1,0 cm³/g aufweist.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführung des Verfahrens beträgt der Reaktionsdruck 230 bis 270 bar. Vorteilhaft ist auch, wenn das Lanolin mit Wasserstoff durch ein den Katalysator enthaltendes Rieselbett strömt.

Die Vorteile dieses Verfahrens treten auch auf, wenn Neutrallanolin anstelle von Rohlanolin verwendet wird.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird der Katalysator mit 0,1 bis 2 l Lanolin pro Liter Katalysator und Stunde, insbesondere 0,25 bis 0,5 h⁻¹, belastet.

Das Verfahren ist besonders effektiv, wenn eine Granulatform des Katalysators verwendet wird. Das Granulat führt in diesem Fall nicht, wie bei ähnlichen Verfahren zu befürchten ist, zu einem Verstopfen des Reaktors. Die unregelmäßige Form des Granulats und die dadurch vergrößerte Oberfläche führt zu der größeren Wirksamkeit des Katalysators. Die Erfindung ist jedoch nicht auf Katalysatoren in Granulatform beschränkt, denn es können sowohl stückige als auch gekörnte Katalysatoren verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand zweier Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

In beiden Fällen ist das Ausgangsprodukt gereinigtes, wasserfreies Lanolin mit dem Ursprungsland Australien und mit weniger als 1% Säuren. Das Lanolin ist frei von oxidierten Fettsäuren. Der Schwefelgehalt betrug vor dem Hydrieren 40 ppm, der Chlorgehalt 16 ppm. In beiden Fällen wurde der in der DE-OS 36 24 812 in Beispiel 2 angegebene Katalysator verwendet.

Beispiel 1

0,5 Liter Kupferchromit-Katalysator, Granulat der Korngröße 1,6 mm bis 2,0 mm wurden in einem Rohrreaktor mit dem Durchmesser 25 mm nach der Aktivierung mit 0,25 l Lanolin (roh) pro Stunde (Spezifikation: Säurezahl SZ kleiner 1, Verseifungszahl VZ = 90 bis 100; Schwefelgehalt = 33 ppm) und 10 Nm³/h Wasserstoff (99%) in Kontakt gebracht. Lanolin und Wasserstoff strömten gleichsinnig im Rieselbett von oben nach unten. Der Reaktionsdruck betrug 250 bar, die Reaktionstemperatur 230 °C bis 260 °C.

Das Hydrierprodukt besaß folgende Kennzahlen:
VZ kleiner 5,0; Hydroxylzahl OHZ = 175; Kohlenwasserstoff-Gehalt: 6,4 Gew.-%; Schwefelgehalt: 8 ppm; Farbzahl (Hazen) : 3.

Beispiel 2

32 Liter des in Beispiel 1 verwendeten Kataly-

sators in Form von zylindrischen Tabletten der Größe 6 x 3 mm wurden in einem Rohrreaktor des Durchmessers 113 mm mit 6 l/h Lanolin (roh) und 375 Nm³/h Wasserstoff in Kontakt gebracht. Der Reaktionsdruck betrug 250 bar, die Reaktionstemperatur lag zwischen 225 °C und 250 °C.

Das Hydrierprodukt besaß folgende Kennzahlen:

VZ kleiner 6,0; OHZ = 170; Kohlenwasserstoffgehalt: 9,0 Gew.-%; Farbzahl (Hazen): 50.

Ansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Hydrieren von Lanolin zu Lanolinalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß man Lanolin zusammen mit Wasserstoff bei Drücken von 20 bar bis 300 bar, Temperaturen von 225 °C bis 260 °C und bei Gewichtsverhältnissen von Wasserstoff : Lanolin von 1:1 bis 10:1 über Katalysatoren umsetzt, die 30 bis 40 Gew.-% Kupfer, 23 bis 30 Gew.-% Chrom, 1 bis 10 Gew.-% Mangan, 1 bis 10 Gew.-% Silicium und 1 bis 7 Gew.-% Barium sowie gewünschtenfalls weitere Übergangsmetalle in Form ihrer Oxide enthalten und nach dem Calcinieren der den Katalysator bildenden Komponenten mit 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den oxidischen Katalysator, wenigstens eines Binders zu stückigen und/oder gekörnten Formlingen umgewandelt und mit Wasserstoff oder einem Wasserstoff enthaltendem Gemisch aktiviert worden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung kontinuierlich erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator, bezogen auf die Oxidische Katalysatormasse, 32 bis 38 Gew.-% Kupfer enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, 32 bis 38 Gew.-% Kupfer, 26 bis 29 Gew.-% Chrom, 1,5 bis 3 Gew.-% Barium und 0,5 bis 2 Gew.-% Silicium und zusätzlich je 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die oxidische Katalysatormasse, Mangan enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Korngröße im Bereich von 0,2 bis 6 mm, bevorzugt von 0,5 bis 4 mm, aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine spezifische Oberfläche im Bereich von 20 bis 40 m²/g, bevorzugt von 25 bis 30 m²/g aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 1,0 cm³/g aufweist. 5

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck 230 bis 270 bar beträgt. 10

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanolin mit Wasserstoff durch ein den Katalysator enthaltendes Rieselbett strömt. 15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanolin Neutrallanolin verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit 0,1 bis 2 l Lanolin pro l Katalysator und Stunde, insbesondere 0,25 bis 0,5 h⁻¹, belastet wird. 20

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Granulatform des Katalysators verwendet wird. 25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 52, Nr. 2, 25. Januar 1958, Zusammenfassung Nr. 1653e, Columbus, Ohio, US; M.A. GELIL: "High-pressure hydrogenolysis of some high-molecular-weight carboxylic compounds", & OIL AND SOAP (EGYPT) 3, 368(1956) * Zusammenfassung * ---	1,9	C 11 B 11/00
A	EP-A-0 254 189 (HENKEL) * Ansprüche 1,4,10-17 * ---	1-9,13	
A	DD-A- 50 734 (E. KÖNIG et al.) * Spalte 1, Zeilen 12-16; Spalte 2, Zeilen 11-16 * ---	1,11	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 91, Nr. 8, 20. August 1979, Seite 122, Zusammenfassung Nr. 59169u, Columbus, Ohio, US; & SU-A-660 969 (ALL-UNION SCIENTIFIC-RESEARCH INSTITUTE OF SYNTHETIC AND NATURAL PERFUMES) 05-06-1979 * Zusammenfassung * ---	1,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 283 (C-313)[2006], 9. November 1985, Seite 4 C 313; & JP-A-60 126 211 (POLA KASEI KOGYO K.K.) 05-07-1985 * Zusammenfassung * ---	1	C 11 B C 11 C
A	DE-B-1 018 175 (ESPERIS S.A.) * Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 2, Zeile 24 * -----	1,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-06-1989	Prüfer DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			