



164704

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención por 20 años,

a nombre de

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, residente

en Oberhausen-Holten (Alemania), por

"PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE PARAFI-  
NAS SINTETICAS".

=====

164704

La parafina bruta, como se la obtiene en la elaboración de  
petróleos o en la destilación de alquitrán de lignito, puede con-  
vertirse con relativa facilidad en combinaciones oxigenadas con  
auxilio de gases nitrosos, las cuales se componen en gran parte  
5 de ácidos grasos. Se han empleado para esto, por ejemplo, mezclas  
gaseosas que contienen 90%  $\text{NO}_2$  y 10%  $\text{NO}$ , hallándose la temperatura  
de tratamiento entre unos 90 y 100°C. Pero estas oxidaciones pue-  
den también realizarse con gases que contengan mucho menos  $\text{NO}_2$ ,  
por ejemplo, con gases de la combustión del amoníaco, que presen-  
10 tan unos 10 a 12 vol%  $\text{NO}_2$ . En estos casos se debe trabajar con  
temperaturas más altas, por ejemplo, a 140° C. Pero siempre los  
productos finales obtenidos contienen grandes cantidades de ele-  
mentos secundarios inconvenientes, por ejemplo, oxiácidos y com-  
binaciones nitro. Siendo la oxidación completa también aparecen  
15 ácidos dicarboxílicos.

La oxidación con gases nitrosos puede también realizarse en  
las parafinas sintéticas originadas por medio de la hidrogenación  
catalítica del óxido de carbono. De modo análogo a lo que ocurre  
en las parafinas naturales se presenta también aquí una formación  
20 inconvenientemente elevada de esteres y una nitración no despre-



25 ciable. Si, por ejemplo, se oxida una parafina dura hirviendo por encima de 450° y que posea un punto de solidificación de 95°C, durante 6 horas a 115°C con un gas conteniendo unos 22 vol.% NO<sub>2</sub>, entonces se origina una masa coloreada en rosa que aun después de lavada intensamente con agua caliente, no pierde el olor a gases nitrosos en ella adherido. El coeficiente de neutralización es NZ = 9,8 y el de saponificación VZ = 45,5, de lo que se desprende claramente el elevado contenido en esteres originados simultáneamente.

30 Las variaciones en la temperatura de reacción y en la concentración del óxido de nitrógeno no permiten variar esencialmente el curso de la reacción. Siempre es inevitable el que se formen muchos esteres y el que se presente una nitración relativamente enérgica. En una oxidación de parafinas realizadas sólo con gases  
35 nitrosos se debe, por consiguiente, ejecutar operaciones complicadas de elaboración para obtener en cada caso ácidos grasos puros.

Se ha descubierto que no se presentan estos inconvenientes cuando la oxidación se realiza con auxilio de gases nitrosos en  
40 presencia de ácido sulfúrico concentrado ( $d_{20} = 1,84$ ) o de ácido nitrosilsulfúrico. De este modo puede elevarse esencialmente el rendimiento y reducirse ampliamente la formación de esteres. A consecuencia de esto se obtienen productos finales considerablemente más valiosos que no requieren ninguna elaboración para se-  
45 parar los elementos secundarios inconvenientes, por ejemplo, los esteres, los oxiácidos y similares. La formación de combinaciones nitrogenadas se suprime casi totalmente agregando ácido sulfúrico o nitrosilsulfúrico. Si en lugar de ácido sulfúrico se emplea un ácido nitrosilsulfúrico de concentración correspondiente, como el que puede obtenerse fácilmente introduciendo ga-  
50 ses nitrosos en ácido sulfúrico, entonces se logran productos



de reacción de color muy claro. También se suprime a veces totalmente el ennegrecimiento de la masa de reacción, como el que en ocasiones se presenta al emplear ácido sulfúrico concentrado.

55 Después de terminada la reacción los gases conteniendo  $\text{NO}_2$  empleados contienen cantidades correspondientes de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$ ). Se oxidan con oxígeno puro y se vuelven a la circulación del proceso. Por medio de catálisis de óxido de nitrógeno se realiza de este modo con oxígeno la oxidación de parafinas.

60 Además de la supresión de los esteres y oxiaácidos y de la nitración, las ventajas del empleo simultáneo de ácido sulfúrico o ácido nitrosilsulfúrico se hallan en que el rendimiento de la oxidación es considerablemente mayor y en que pueden separarse fácilmente las parafinas no atacadas, esto es, la porción insaponificable. Por oxidación repetida pueden obtenerse prácticamente masas constituidas casi sólo de ácidos grasos.

70 Se ha descubierto además que la oxidación con ácido nitrosilsulfúrico y gases que contienen óxidos de nitrógeno y oxígeno puede también extenderse a hidrocarburos de peso molecular más bajo, hasta un tamaño molecular de unos  $\text{C}_{10}$ , cuando antes de la misma se realizan adiciones de superóxidos de naturaleza inorgánica u orgánica o de combinaciones alquílicas metálicas o metalarfílicas. Tratándose de parafinas de peso molecular más elevado estos aditamentos producen un aumento considerable tanto del grado de oxidación como también del rendimiento de la oxidación, sin que se originen en cantidad esencial productos secundarios inconvenientes. 75 Tratándose de hidrocarburos de peso molecular bajo el aumento del rendimiento es muy elevado.

80 Los superóxidos y combinaciones metálicas citadas pueden introducirse por agitación en el producto fundido de reacción antes de comenzar ésta, cuidando preferentemente de obtener una distribución la más fina y uniforme posible. Después se introduce en



la masa una mezcla de óxidos de nitrógeno y aire u oxígeno, mientras que al mismo tiempo se hacen llegar a gotas ácido sulfúrico  
85 concentrado o ácido nitrosilsulfúrico. Las sustancias oxigenantes pueden, sin embargo, agregarse también a la mezcla fundida de ácido nitrosilsulfúrico y parafina o al ácido sulfúrico empleado.

Como peróxidos inorgánicos se prestan, por ejemplo, los bióxidos de selenio, el superóxido de plomo, el de bario o antimonio y otras combinaciones oxigenadas metálicas análogas. De los  
90 superóxidos orgánicos tiene especial actividad el superóxido de benzoilo.

En lugar de superóxidos metálicos preparados pueden también emplearse ciertas combinaciones metálicas que al hacer pasar gases  
95 con oxígeno suministran superóxidos o combinaciones metálicas oxigenadas de acción análoga. De estas combinaciones se presta de modo especial, por ejemplo, el plomo-tetraetilo. En su lugar puede también emplearse otras combinaciones alquílicas o arílicas de metales pesados, siempre que los correspondientes metales formen  
100 fácilmente superóxidos.

En presencia de superóxidos o de combinaciones metálicas orgánicas que formen superóxidos metálicos, se puede ya en una operación transformar en ácido graso bastante más del 50% del material bruto al oxidar parafinas de bajo peso molecular. Las pérdidas  
105 por formación de ácido carbónico son muy pequeñas. La porción no oxidada de hidrocarburo puede separarse fácilmente de la mezcla de reacción por extracción o destilación. Puede sin inconveniente tornarse a la circulación del proceso, de suerte que en la práctica permiten oxidarse por completo los hidrocarburos parafínicos tratados.  
110

Para la oxidación sólo se prestan hidrocarburos puramente parafínicos. Si el material bruto contiene cantidades algo grandes de hidrocarburos no saturados, entonces debe anteponerse, da-



do el caso, una hidrogenación.

115 Una ventaja especial del nuevo método de trabajo se halla en que los superóxidos o combinaciones metálicas transmisoras del oxígeno sólo necesitan agregarse en pequeña cantidad, pues con la nueva formación del peróxido se prestan para la oxidación continua.

Es ya sabido que empleando superóxidos metálicos y en espe-  
120 cial con auxilio de bióxido de selenio pueden oxidarse combinaciones orgánicas y principalmente olefinas. Pero aquí siempre se han debido agregar cantidades relativamente grandes de estos superóxidos, pues la oxidación se realizaba únicamente por el oxígeno del superóxido. De este método de trabajo no se podía deducir que es-  
125 tos superóxidos actuasen en la oxidación de las parafinas como transmisores directos del oxígeno, de suerte que pudiese trabajarse con éxito ya con pequeñas cantidades de tales sustancias. Además es sabido que en la oxidación con aire de hidrocarburos el plomo-tetraetilo actúa como impedimento, mientras que en la oxidación con  
130 gases nitrosos en presencia de ácido nitrosilsulfúrico presenta propiedades aceleradoras.

Se explicará con más precisión el procedimiento con referencia a los siguientes ejemplos de ejecución.

Ejemplo 1:

135 Se introdujeron 400 g de parafina dura, cuyo punto de solidificación era de 95° C, en 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado (1,84) y la mezcla se calentó a 115° C. Agitando vivamente se introdujeron luego durante 6 horas 60 litros por hora de gases nitrosos, que contenían 22 vol.% NO<sub>2</sub>. Después de terminada la reac-  
140 ción se lavó la masa con agua caliente. Quedó un producto blanco amarillento, que presentaba un olor muy débil a gases nitrosos. El punto de solidificación del producto de reacción obtenido era de 90° C, su índice de neutralización se determinó en 27,8 y el de saponificación en 31,6. La oxidación tiene lugar más intensa-



145 mente que sin adición de ácido sulfúrico y por la igualdad aproximada de los índices de neutralización y de acidez permite reconocer que no se han formado esteres.

Ejemplo 2:

150 Con 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado (1,84) en el que se han disuelto 10 g de NO<sub>2</sub>, se agitaron durante 6 horas 400 g de parafina dura cuyo punto de solidificación era de 95° C á 115° C introduciendo por hora 60 litros de gases conteniendo 22% NO<sub>2</sub>. Después de lavar con agua caliente quedaron 384 g de una masa débilmente amarilla, que ya no presentaba olor a gases nitro-  
155 sos. El punto de solidificación del producto definitivo era de 87° C, mientras que su índice de neutralización se hallaba en 52 y su índice de saponificación en 68,5.

Se elevó el contenido de gases nitrosos a 29 g NO<sub>2</sub> por 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado y trabajando del mismo modo  
160 se obtuvo un producto definitivo, cuyo índice de neutralización era de NZ = 57 y el de saponificación VZ = 74. El gas definitivo obtenido en la oxidación contenía casi exclusivamente sólo NO y después de conveniente oxidación pudo volverse directamente a la circulación del proceso.

165 De los productos de oxidación obtenidos de este modo se oxidaron 400 g por segunda vez en las mismas condiciones de trabajo y se obtuvieron 375 g de un producto inodoro casi blanco que no contenía ya elementos insaponificables y presentaba un punto de solidificación de 82° C. El índice de neutralización fué NZ = 94,8  
170 y el de saponificación VZ = 111.

Ejemplo 3:

A 135° C se agitaron 400 g de parafina en tablas, cuyo punto de solidificación era de 50° C, agregando 100 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado (1,84) que había fijado en total 29 g NO<sub>2</sub> y  
175 durante 6 horas se oxidaron con 60 litros por hora de un gas ni-



180 troso, cuyo contenido en  $\text{NO}_2$  era de 22%. Después de lavar el producto de la reacción se obtuvieron 373 g de una masa sólida casi inodora de color débil amarillo, cuyo punto de solidificación era de  $48^\circ\text{C}$ , mientras que el índice de neutralización se comprobó en  $\text{NZ} = 50,3$  y el de saponificación en  $\text{VZ} = 57,8$ . De este producto se separó con auxilio de lejía de sosa cáustica la porción insaponificable, y se obtuvieron finalmente 198 g de ácidos grasos con un índice de neutralización  $\text{NZ} = 98,9$  y de saponificación  $\text{VZ} = 99,3$ , mientras que el punto de solidificación era de  $49^\circ\text{C}$ .  
185 Esta masa se prestaba de modo excelente como emulsionador. Las porciones insaponificables separadas pueden también volverse a oxidar mediante un nuevo tratamiento con ácido sulfúrico y gases nitrosos.

Ejemplo 4:

190 Una mezcla de  $100 \text{ cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado (1,84) y 400 g de parafina dura con un punto de ebullición superior a  $450^\circ\text{C}$  se trató a  $115^\circ\text{C}$  con 120 litros por hora de gases conteniendo gases nitrosos, cuyo contenido en  $\text{NO}_2$  era de 11%. Después de 6 horas de tratamiento a pesar de una concentración en  $\text{NO}_2$  reducida en 50% respecto al ejemplo 3, se obtuvo con igual rendimiento una masa de color amarillo débil, que ya no presentaba olor a gases nitrosos y cuyo índice de neutralización se fijó en  $\text{NZ} = 55$  y el de saponificación  $\text{VZ} = 68,7$ .

Ejemplo 5:

200 Como material de partida sirvió una fracción hidrogenada de aceite Diesel de la hidrogenación catalítica del carbón a presión elevada y cuyos límites en los puntos de ebullición se hallaban entre  $279$  y  $293^\circ\text{C}$  (50% =  $287^\circ\text{C}$ ). Se componía esencialmente de hidrocarburos  $\text{C}_{16}$ . De esta mezcla de hidrocarburos se mezclaron 205 400 g con  $100 \text{ cm}^3$  de ácido nitrosilsulfúrico, que contenía 10%  $\text{NO}$  y poseía un peso específico de 1,89, y con 2 g de anhídrido



del ácido selenioso ( $\text{SeO}_2$ ). Después a través de la masa calentada a  $119-121^\circ\text{C}$  y agitando bien se hicieron pasar durante 8 horas 30 litros por hora de óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) en mezcla con 45  
210 litros de oxígeno. La reacción fué fácil y uniforme, obteniéndose en total 378 g de un producto de oxidación (94,5% de rendimiento) cuyo índice de neutralización se fijó en 134 y el de saponificación en 104.

Si el mismo material de partida se elabora en las mismas  
215 condiciones de reacción sin agregar bióxido de selenio, entonces con un rendimiento de 83,7% sólo se obtiene 335 g de producto final con un índice de neutralización de 84,2 y de saponificación de 107,0.

Ejemplo 6:

220 De material de partida se empleó una fracción de aceite Diesel de la hidrogenación catalítica del óxido de carbono, hirviendo entre  $306$  y  $333^\circ\text{C}$ , la cual se había hidrogenado de antemano y se componía esencialmente de hidrocarburos parafínicos  $\text{C}_{18}$ . De esta fracción se mezclaron 400 g con  $100\text{ cm}^3$  de ácido  
225 nitrosilsulfúrico (10%  $\text{NO}$ ; peso específico 1,89) y 20 g de peróxido de plomo. A continuación se hicieron pasar durante 8 horas una mezcla de 30 litros de óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) y 45 litros de oxígeno, manteniendo la masa de reacción a  $119-121^\circ\text{C}$ . Se obtuvieron 376 g de producto final (94,1% de rendimiento), cuyo  
230 índice de neutralización era de 111,3 y el de saponificación de 122,7.

Sin agregar peróxido de plomo se obtuvieron en las mismas condiciones de reacción sólo 364 g de producto final (91% de rendimiento) con un índice de neutralización de 79,5 y de saponifi-  
235 cación de 100,2.

Gracias, por tanto, a la adición de peróxido metálico se aumenta, como se ve fácilmente de modo considerable el rendimien-



164/04



270 conteniendo óxido de nitrógeno, según lo reivindicado en los puntos 1 a 2, caracterizado por que antes de la oxidación se agregan peróxidos que ceden fácilmente oxígeno o combinaciones que pueden convertirse fácilmente en peróxidos que ceden fácilmente oxígeno.

275 4.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado por que como combinaciones que ceden oxígeno se emplean peróxidos metálicos, especialmente bióxido de selenio, peróxido de plomo, peróxido de antimonio o peróxido de bario.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado por que se emplean peróxidos orgánicos, especialmente peróxido de benzoilo.

280 6.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 3, caracterizado por que como combinaciones transportadoras de oxígeno se emplean combinaciones metalalquílicas o arílicas, que pueden convertirse fácilmente en peróxidos metálicos, especialmente plomo-tetraetilo o análogas combinaciones de metal o hidrocarburo.

285 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 3 a 6, caracterizado por que al material de partida en elaboración se agrega la porción insaponificable que queda después de la oxidación y de separar el ácido graso, según la cantidad momentáneamente obtenida.

Esta Patente recae sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE PARAFINAS SINTETICAS", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior nota.

Madrid, 9 de febrero de 1944.