



1969

370267

SECCION TECNICA
S. I. P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Invención que, por veinte años se solicita para España, a favor de la entidad LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domiciliada en Bruselas-4 (Bélgica), Rue de la Loi, núm. 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION SELECTIVA DE PARAFINAS DE CADENA RECTA "

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación selectiva de parafinas de cadena recta en productos oxigenados del mismo número de átomos de carbono, especialmente en alcoholes y principalmente en forma de ésteres, o en cetonas, en los cuales
5 la función oxigenada se encuentra situada con preferencia en la posición 2 de la cadena carbonada.

Las parafinas de cadena recta constituyen la clase menos reactiva de los hidrocarburos. Cuando se ataca químicamente una parafina de este tipo, se comprueba que los dos grupos metilo terminales presentan más resistencia que los grupos metileno internos y que éstos
10



370254

son atacados de manera estadística. En su libro titulado "Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe", F. ASINGER muestra claramente que el ataque de una parafina de cadena recta por cloración, nitración, sulfocloración, sulfoxidación, y oxidación mediante oxígeno en fase líquida se extiende de manera estadística al conjunto
5 de los grupos metileno de la cadena.

En lo que concierne más especialmente a la formación de compuestos oxigenados, la mayoría de los trabajos se refiere a la oxidación de las parafinas de cadena recta en fase líquida por oxígeno molecular en presencia, lo más a menudo, de un catalizador a base de manganeso como, por ejemplo, el permanganato potásico. Por otra parte, este método ha sido aplicado en escala industrial a la preparación de ácidos grasos. Sin embargo, las selectividades observadas son medio-
10 cures, porque se forma simultáneamente un gran número de otros productos oxigenados, tales como alcoholes, ésteres, aldehidos, cetonas, éteres, peróxidos e hidroperóxidos. Como, por otra parte, la reacción va acompañada de una importante degradación de la cadena hidrocarbonada, resulta de ello una mezcla extremadamente compleja de productos oxigenados, cuyo aislamiento y purificación requieren el empleo
15 de métodos largos y costosos.

Sin embargo, se han creado otros procedimientos más recientes y más selectivos. Así, siempre que se limiten la conversión y la presión parcial de oxígeno, y que se añada al medio de la reacción una cantidad suficiente de ácido bórico, puede limitarse la oxidación de
25 las parafinas a la formación de alcoholes del mismo número de átomos de carbono que la parafina inicial. Sin embargo, se trata de una mezcla equimolecular de todos los alcoholes secundarios posibles.

Algunos autores enseñan que el grupo metileno próximo a un grupo metilo terminal manifiesta una reactividad privilegiada que se traduce en una ligera ventaja para los productos oxigenados en posición
30



-2-. Sin embargo, esta ventaja es pequeña en todos los casos, y con frecuencia apenas superior a la precisión de los métodos analíticos empleados. Por otra parte, los esfuerzos realizados para mejorar dicha selectividad, especialmente reduciendo la temperatura de reacción, se han
5 revelado infructuosos (A.W. DAWKINS, Proceedings of the Symposium on Normal Paraffins held in Manchester on November 16, 1966; Supplement to the European Chemical News Issue of December 2, 1966, p. 49).

Ahora bien, hemos descubierto ahora que las parafinas de cadena recta pueden ser oxidadas a baja temperatura de manera tal que el átomo
10 que del segundo átomo de carbono de la cadena resulta siempre extremadamente aventajado. Por otra parte, hemos hallado que, mediante una adecuada elección de las condiciones de trabajo, puede orientarse la reacción para producir con preferencia alcoholes (principalmente en forma de ésteres) o cetonas. Estos nuevos e imprevisibles resultados se
15 obtienen utilizando un sistema oxidante que comprende un compuesto de metal de valencia variable y un activador de carácter ácido.

La presente invención tiene, pues, por objeto un procedimiento de oxidación a baja temperatura de parafinas de cadena recta en productos oxigenados del mismo número de átomos de carbono, en los cuales
20 la función oxigenada se encuentra situada con preferencia en posición -2- en la cadena carbonada. Un objeto particular de la invención es el de oxidar las parafinas en cadena recta con formación preferente de alcoholes, principalmente en forma de ésteres. Otro objeto de la invención es el de oxidar las parafinas en cadena recta con formación
25 preferente de cetonas. Otros objetos y ventajas de la invención resultarán claramente visibles en la descripción y en los ejemplos.

El procedimiento de la presente invención para la oxidación selectiva de parafinas en cadena recta en compuestos oxigenados del mismo número de átomos de carbono, especialmente en alcoholes y principalmente
30 te en forma de ésteres, y en cetonas, en los cuales la función oxige-



nada se encuentra situada en posición -2- en la cadena carbonada, consiste esencialmente en hacer reaccionar en fase líquida una parafina de cadena recta con un sistema oxidante constituido por un compuesto de metal de valencia variable, cuyo metal es de valencia superior y posee un potencial de óxido-reducción cuando menos igual a 0,99 voltios, y por un activador elegido en el grupo que comprende los ácidos cuya constante de disociación es superior a $5,10^{-3}$ y que son estables en las condiciones de la reacción, el trifluoruro de boro y sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -20° y 100° C.

Para que la reacción se desarrolle en fase líquida, no es siempre indispensable utilizar un disolvente. En ciertos casos, el sistema oxidante es soluble en la parafina para oxidar y la reacción podrá producirse en la solución así obtenida. Sin embargo, lo más a menudo, los reactivos deberán ser disueltos, cuando menos parcialmente, en un disolvente común. Para este uso, puede utilizarse cualquier líquido razonablemente estable frente al sistema oxidante y en el cual éste y la parafina para oxidar sean suficientemente solubles. Los ácidos grasos inferiores, es decir los que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono, así como sus ésteres inferiores, y en particular sus ésteres metílicos y t-butílicos, responden bien a las condiciones anteriores. Entre estos disolventes, es particularmente ventajoso el ácido acético.

De manera general, los compuestos de metales de valencia variable que pueden ser utilizados para oxidar las parafinas de cadena recta según el procedimiento de la invención son aquellos cuyo metal tiene una valencia superior y presenta un potencial de óxido-reducción de por lo menos 0,99 voltios. A título de ejemplos, pueden citarse el cobalto (III), el cerio (IV), el vanadio (V), el cromo (VI), la plata (II) y el plomo (IV). Entre estos metales, el cobal-



to (III) debe ser elegido con preferencia, porque conduce a una proporción particularmente elevada de productos oxidados en posición -2- en la cadena carbonada. Por otra parte, es particularmente conveniente para transformar con preferencia las parafinas en alcoholes (principalmente en forma de ésteres), o en cetonas, según las condiciones experimentales que se hayan adoptado.

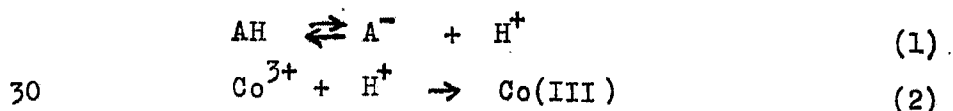
Entre los compuestos de cobalto (III), las sales cobálticas de los ácidos carboxílicos ofrecen la ventaja de ser bastante solubles en medio orgánico. En principio, puede utilizarse en el procedimiento de la invención cualquier carboxilato cobáltico suficientemente soluble; sin embargo, las sales cobálticas de los ácidos grasos inferiores, es decir que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono, son particularmente ventajosas porque son fáciles de preparar partiendo de las correspondientes sales cobaltosas. Por ejemplo, el acetato cobáltico puede ser obtenido por cooxidación del acetato cobaltoso con acetaldehído en ácido acético en presencia de oxígeno (Patente estadounidense 1.976.757). Las sales cobálticas de los otros ácidos grasos pueden ser preparadas de manera análoga o por reacción de intercambio entre éstos y el acetato cobáltico.

Un aspecto fundamental e importante de la presente invención es el descubrimiento de que el poder oxidante de estos compuestos de metales, y más particularmente de estas sales cobálticas, con respecto a las parafinas de cadena recta, resulta considerablemente aumentado por la presencia de un ácido mineral u orgánico relativamente fuerte. Por regla general, los ácidos que pueden desempeñar este papel de activador son aquellos cuya constante de disociación K es superior a $5 \cdot 10^{-3}$. También tienen que ser solubles en el medio de la reacción y no interferir con la reacción. A título de ejemplo, puede citarse el ácido sulfúrico ($K_1 > 1$), el ácido perclórico ($K > 1$), el ácido p-toluensulfónico ($K > 1$), el ácido trifluoroacético ($K = 6 \cdot 10^{-1}$),



el ácido tricloroacético ($K = 2.10^{-1}$), el ácido dicloroacético ($K = 3,3.10^{-2}$), el ácido fosfórico ($K_1 = 7,5.10^{-3}$), etc. Algunos ácidos de Lewis, como el trifluoruro de boro, surten también un efecto activador. Se puede también utilizar una mezcla de estos ácidos. Sin embargo, los ácidos que contienen cloro, bromo o yodo en forma iónica, como el ácido clorhídrico, bromhídrico o iodhídrico, o también el tricloruro de aluminio, deben evitarse porque afectan la reacción. El ácido clorhídrico, por ejemplo, provoca una importante formación de subproductos clorados. Por otra parte, el ácido nítrico debe evitarse también, debido no sólo a su propio poder oxidante, sino también a los subproductos nitrados a los que conduce.

El efecto activador de los ácidos definidos anteriormente se hace visible tanto en la velocidad de la reacción como en su grado de avance, siendo tanto más pronunciado cuanto más fuerte es el ácido y, hasta cierto límite, cuanto más elevada es su concentración. Por otra parte, la cantidad de ácido para emplear depende simultáneamente de la naturaleza y de la cantidad del compuesto de metal utilizado. Por ejemplo, cuando se emplea ácido sulfúrico para activar una sal cobáltica, es necesaria una relación molar ácido/sal de aproximadamente 2 para obtener un máximo de actividad. Con un ácido menos fuerte, como el ácido trifluoroacético, es preferible una relación de 5 a 20. Aún cuando no ha sido todavía aclarado el mecanismo de la activación, los hechos que se acaban de exponer inducen a pensar que la sal cobáltica y el ácido actúan uno sobre otro, creando una especie más oxidante que sería principalmente responsable del ataque inicial del hidrocarburo. Se puede imaginar, por ejemplo, el mecanismo siguiente en que el ácido, la sal cobáltica y la especie activa están representados respectivamente por AH, Co^{3+} y Co(III) :



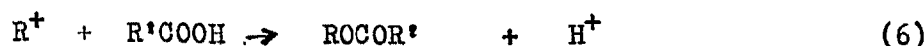
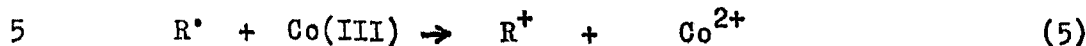
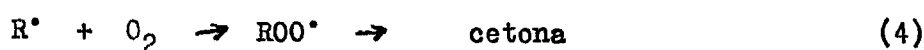


La naturaleza de los productos de oxidación que pueden obtenerse por el procedimiento de la invención depende especialmente de la composición del sistema oxidante. Por ejemplo, cuando el componente metálico de este sistema es el anhídrido crómico, los productos principales de la reacción son unas cetonas. Con el óxido de plomo, por el contrario, se obtendrán más fácilmente alcoholes, principalmente en forma de ésteres. Por el contrario, con otros compuestos y especialmente con los compuestos cobálticos, la naturaleza de los productos depende esencialmente de las condiciones de trabajo. Así, para producir unos ésteres, la reacción deberá efectuarse en un disolvente carboxílico como el ácido acético y en ausencia de oxígeno. Por ejemplo, el n-heptano puede ser transformado en estas condiciones, casi cuantitativamente, en acetatos de heptilo con una fuerte proporción de acetato de 2-heptilo. Los ésteres así obtenidos pueden luego ser hidrolizados para producir alcoholes, o pirolizados para producir olefinas. Por el contrario, si se desea obtener cetonas, habrá que trabajar en presencia de oxígeno y asegurando una vigorosa agitación de la mezcla de la reacción. En estas condiciones, el n-heptano es oxidado principalmente en heptanonas, aquí también con una fuerte proporción de 2-heptanona. Estos ejemplos particulares demuestran claramente la extraordinaria selectividad del procedimiento y el alto grado de control que permite asegurar mediante la simple elección de las condiciones experimentales.

El mecanismo de las reacciones que conducen a estos distintos productos no es conocido con seguridad. Sin embargo, el efecto del oxígeno mencionado anteriormente sugiere que el ataque primario de la parafina conduce a la formación de un radical libre (reacción 3) capaz de reaccionar con el oxígeno molecular (reacción 4) para producir un radical peroxi que se transformaría luego en una cetona. En ausencia de oxígeno, el radical sería oxidado a su vez, produciendo



probablemente una sal de carbono (reacción 5) que, en presencia de un ácido carboxílico, conduciría a un éster (reacción 5).



Según este esquema, la proporción de cetonas y de ésteres en los productos de la reacción sería el resultado de una competencia entre las reacciones (4) y (5). Se comprende, entonces, que para favorecer la producción de ésteres haya que elegir condiciones que permitan evitar la reacción (4), es decir que haya operar en ausencia de oxígeno molecular. Por el contrario, para favorecer la formación de cetonas, habrá que elegir condiciones que le permitan imponerse a la reacción (4), es decir operar en presencia de una fase gaseosa que contenga oxígeno y asegurar una vigorosa agitación para que éste se difunda rápidamente en la fase líquida.

Dicha fase gaseosa puede estar constituida por oxígeno puro o por una mezcla de oxígeno con otros gases, inerte en las condiciones de la reacción; por ejemplo, puede utilizarse aire. La presión parcial del oxígeno puede estar comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas. En ciertos casos, podrán utilizarse presiones fuera de este campo. Por ejemplo, una presión inferior a 0,1 atmósfera es a veces suficiente siempre que se ejecute una agitación particularmente eficaz. Por otra parte, pueden aplicarse unas presiones superiores a 50 atmósferas, que, sin embargo, no conducen a una mejora de resultados que justifique los gastos suplementarios de equipo. En la mayoría de los casos, se utilizará ventajosamente una presión de oxígeno de 1 a 10 atmósferas para obtener una elevada proporción de cetonas.

30 La elevada actividad del sistema oxidante utilizado en la pre



sente invención permite oxidar las parafinas a baja temperatura, y más precisamente en un campo de temperatura comprendido entre -20° y 100° C. En la práctica, la elección de la temperatura dependerá de la naturaleza del sistema oxidante y de la influencia de la temperatura sobre la velocidad y la selectividad de la reacción.

5 Por regla general, la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura, mientras que, por el contrario, su selectividad tiende a disminuir. Con las sales cobálticas, por ejemplo, se observa que, a partir de una temperatura próxima a 50° C., la selectividad de

10 ataque en posición 2 sobre la cadena carbonada disminuye hasta llegar a ser prácticamente estadística alrededor de 100° C. Hay, pues, que buscar un compromiso entre estos dos factores. En la mayoría de los casos, se utilizará ventajosamente una temperatura comprendida entre 20° y 50° C.

15 La cantidad de oxidante que hay que emplear depende, evidentemente, de la conversión que se desea obtener. En general, es preferible limitarse a pequeñas proporciones de conversión, empleando por ejemplo un exceso de sustrato con respecto al oxidante y evitando así las reacciones secundarias.

20 Otras características y ventajas de la invención aparecerán en los ejemplos siguientes. Estos, sin embargo, no son dados sino a título de ilustración y no deben ser considerados de modo alguno como una limitación de la invención.

Ejemplo 1

25 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el sistema oxidante compuesto por acetato cobáltico y ácido sulfúrico como activador. Se efectúa la reacción en presencia de oxígeno, orientándola así hacia la formación de cetonas.

30 Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano,



0,18 moles/l de acetato cobáltico y 0,50 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. A los 30 minutos, el 96% de los iones cobálticos está reducido. La mezcla de la reacción es diluida entonces con una solución saturada de cloruro de sodio en agua y sometida luego a reiteradas extracciones con éter. Se neutraliza el extracto etérico con una solución acuosa de potasa y se seca sobre sulfato de sodio anhidro antes de analizarlo por cromatografía en fase gaseosa. El análisis revela que el 2,6% del heptano, empleado se ha transformado en los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas son expresadas en porcentajes molares :

- 10 Heptanonas : 84 % (isómero 2 : 66 %; 3 : 22 %; 4 : 12 %)
- Heptanoles : 9% (isómero 1 : 0 %; 2 : 51 %; 3 : 35 %; 4:14 %)
- Acetatos de heptilo : 7% (isómero 1 : 0%; 2 : 70 %; 3 : 30 %; 4:indicios)

15 Operando de manera idéntica, pero sin añadir al sistema ácido sulfúrico, solo el 0,5% de los iones cobálticos es reducido en 30 minutos. Los productos formados en estas condiciones corresponden a una transformación del 0,2% del heptano empleado, es decir 13 veces inferior a la observada en presencia de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

20 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el mismo sistema del ejemplo anterior, pero esta vez en ausencia de oxígeno, orientado así la reacción hacia la formación de ésteres.

El ensayo del ejemplo 1 es repetido bajo atmósferas de nitrógeno y sin agitación. A los 30 minutos, está reducida la totalidad de los 25 iones cobálticos. El análisis de la mezcla de la reacción permite identificar los productos siguientes de oxidación, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

- Acetatos de heptilo : 70% (isómero 1:2% ; 2:61% ; 3:28% ; 4:9%)
- Heptanoles : 18% (isómero 1:0% ; 2:63% ; 3:27% ; 4:10%)
- 30 Heptanonas : 12% (isómero 2:62% ; 3:31% ; 4: 7%)



Operando de manera idéntica, pero en ausencia de activador, no se observa descomposición importante alguna de los iones cobálticos, ni se descubre en el análisis producto alguno de oxidación.

Ejemplo 3

5 Se repite el ensayo del ejemplo 2 operando a 5° C. en lugar de a 25° C. y continuando la reacción durante un tiempo total de 2 horas. Después de este periodo de tiempo, el 84% de los iones cobálticos está reducido, mientras que en el ejemplo anterior la totalidad de dichos iones estaba reducida en 30 minutos. Los productos de oxidación forma-
10 dos en estas condiciones se reparten en moles de la siguiente manera :
Acetato de heptilo : 67 % (isómero 1:1 %; 2:66%; 3:23 % ; 4:10%)
Heptanonas : 25 % (isómero 2:65%; 3:24%; 4:11 %)
Heptanoles : 8 % (isómero 2, únicamente indicios).

15 Comparando estos resultados con los del ejemplo 2, se ve que el descenso de la temperatura de reacción ha provocado un retraso en ésta, más, por el contrario, una ligera mejora de la selectividad de ataque del heptano en posición 2.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido fosfórico como activador y en presencia de oxígeno.

20 Se agita una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,00 mol/l de ácido fosfórico en ácido acético, a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica. Después de 60 minutos, el 38% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis revela que un 2,5% del heptano emplea-
25 do se ha transformado para dar lugar a los productos de oxigenación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Heptanonas : 85% (isómero 2:71 %; 3:21 %; 4:8%)
30 Heptanoles : 15% (isómero 1: 0 %; 2:75 %; 3:25 %; 4 : indicios).



Operando de manera idéntica, pero sin añadir al sistema ácido fosfórico, el 2% solamente de los iones cobálticos está reducido después de 60 minutos y los productos formados no corresponden sino a una transformación del 0,3% del heptano empleado.

5 Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el mismo sistema oxidante del ejemplo anterior, pero en ausencia de oxígeno.

Se repite el ensayo del ejemplo 4 bajo atmósfera de nitrógeno y sin agitación. Después de 60 minutos, está reducido el 76% de los iones cobálticos. El análisis de la mezcla de la reacción permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acetato de heptilo : 86% (isómero 1:1 %; 2:71 %; 3:21 %; 4:7%)

Heptanonas : 8% (isómero 2:84%; 3:13 %; 4: 3 %)

Heptanoles : 6% (isómero 1: 0%; 2:71 %; 3:20 %; 4:9 %).

15 Operando de manera idéntica, pero en ausencia de activador, no puede comprobarse reacción alguna.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido perclórico como activador y en ausencia de oxígeno.

20 Se mantiene a 25° C. bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,20 moles/l de acetato cobáltico y 1,0 mol/l de ácido perclórico en ácido acético. Después de 2 horas, está reducida la totalidad de los iones cobálticos. Se trata entonces la mezcla de la reacción y se analiza como en el ejemplo 1. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acetatos de heptilo : 84% (isómero 1:0 %; 2:65 %; 3:25 %; 4:10 %)

Heptanonas : 9% (isómero 2:64%; 3:29 %; 4: 7 %)

30 Heptamles : 7% (isómero 1: 0%; 2:36 %; 3:46%; 4:18%).



Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando trifluoruro de boro como activador y en presencia de oxígeno.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,50 moles/l de trifluoruro de boro en ácido acético. Después de 18 horas, el 38% de los iones cobálticos está reducido, mientras que no puede descubrirse reducción alguna en un ensayo comparativo realizado en ausencia de activador. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite identificar los productos siguientes de oxidación, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Heptanonas : 71% (isómero 2:58%; 3:29%; 4:13%)
Acetatos de heptilo : 18% (isómero 1:0%; 2:66%; 3:24%; 4:10%)
15 Heptanoles : 10% (isómero 1:0%; 2:59%; 3:25%; 4:16%).

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido p-toluensulfónico como activador y en ausencia de oxígeno.

Se mantiene a 25° C., sin agitar, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 0,35 moles/l de ácido p-toluensulfónico en ácido acético. Después de 4 horas, el 34% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acetatos de heptilo : 81% (isómero 1:0%; 2:72%; 3:22%; 3:22%; 4:6%)
Heptanonas : 19% (isómero 2:78%; 3:22%; 4:0%).

Ejemplo 9

30 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido



trifluoroacético como activador y en presencia de oxígeno.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,40 moles/l de ácido trifluoroacético en ácido acético. Después de 18 horas, el 32% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis revela que el 2,5% del heptano empleado se ha transformado para dar lugar a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes

10 molares :

Heptanonas : 82% (isómero 2:78%; 3:15%; 4:7%)

Heptanol : 14% (isómero 1: 0%; 2:79%; 3:15%; 4:6%)

Acetato de heptilo : 4%.

Ejemplo 10

15 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el mismo sistema oxidante del ejemplo anterior, pero en ausencia de oxígeno.

Se repite el ejemplo 9 bajo atmósfera de nitrógeno y sin agitar. Después de 18 horas, el 51% de los iones cobálticos se ha reducido. El análisis de la mezcla de la reacción permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acetatos de heptilo : 78% (isómero 1:1%; 2:76%; 3:17%; 4:6%)

Heptanoles : 15% (isómero 2, únicamente indicios)

Heptanonas : 7% (isómero 2, únicamente indicios)

25 Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido dicloroacético como activador y en presencia de oxígeno.

Se agita a 40° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,5 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,5 moles/l de ácido dicloroacético en



ácido acético. Después de 6 horas, se encuentra reducido el 36% de los iones cobálticos. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis revela que el 3,0% del heptano empleado se ha transformado para dar lugar a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Heptanonas : 80% (isómero 2:83%; 3:12%; 4:5%)

Heptanoles : 19% (isómero 1: 0%; 2:79%; 3:17%; 4:4%)

Acetatos de heptilo : 1%.

10 Ejemplo 12

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano usando ácido tricloroacético como activador y en presencia de oxígeno.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,50 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. Después de 6 horas, el 44% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis revela que el 4,3% del heptano se ha transformado, dando lugar a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Heptanonas : 79% (isómero 2:82%; 3:13%; 4:5%)

Heptanoles : 20% (isómero 1: 0%; 2:77%; 3:17%; 4:6%)

Acetatos de heptilo : 1%.

25 Ejemplo 13

Se repite el ensayo del ejemplo 12, pero operando a 40° C. en lugar de 25° C. Después de 8 horas, el 66% de los iones cobálticos está reducido. Los productos formados corresponden al 4,9% del heptano empleado y sus proporciones relativas, expresadas en porcentajes molares, son las siguientes:



Heptanonas : 84% (isómero 2:79%; 3:15%; 4:6%)

Heptanoles : 12% (isómero 1:0% ; 2:79%; 3:16%; 4:5%)

Acetatos de heptilo : 4%.

Con respecto a los resultados del ejemplo 12, se ve que ha mejora
5 do la proporción de heptanonas sin que resulte seriamente afectada
la selectividad.

Ejemplo 14

Se repite el ensayo del ejemplo 13, pero operando a una presión
de oxígeno de 10 kgs./cm². Los productos de oxidación formados en estas
10 condiciones se distribuyen, en moles, de la siguiente manera:

Heptanonas : 83% (isómero 2:79%; 3:15%; 4:6%)

Heptanoles : 14% (isómero 1: 0%; 2:85%; 3:15%; 4:indicios)

Acetatos de heptilo : 3%.

Se ve que estos resultados son prácticamente idénticos a los ob-
15 tenidos en el ejemplo 13. Asimismo, no se observa mejora alguna de la
proporción de heptanonas cuando se realiza el ensayo bajo una presión
de oxígeno de 30 kgs./cm².

Ejemplo 15

Este ejemplo ilustra el efecto de la temperatura sobre la selec-
20 tividad de la oxidación del n-heptano en posición 2.

Se agita durante 4 horas, a distintas temperaturas y a una presión
de oxígeno puro de 10 kgs./cm², una solución que comprende 0,50 moles/l
de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico, y 1,50 moles/l de ácido
tricloroacético en ácido acético. Previo enfriamiento, se tratan las
25 mezclas de la reacción y se analizan como en el ejemplo 1.

Entre los productos de oxidación, el análisis revela una mayoría
de heptanonas, cuya distribución de isómeros está indicada en la Tabla
siguiente:

Temperatura (° C.)	Heptanonas (% relativos)		
	2	3	4

30



25	78	15	7
40	76	17	7
60	66	23	11
80	59	28	13
100	47	36	17

5

Estos resultados confirman que, a 40° C., la proporción de 2-heptanona es prácticamente idéntica a la observada a 25° C., pero que, más allá de 40° C., baja rápidamente para acercarse, hacia los 100° C., al valor estadístico (40%, si no se tienen en cuenta los grupos metilo terminales).

10

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra el uso de ácido propiónico como disolvente.

Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,50 moles/l de ácido tricloroacético en ácido propiónico.

15

Después de 18 horas, el 30% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares:

20

Heptanonas : 81% (isómero 2:79%; 3:15%; 4:6%)

Heptanoles : 19% (isómero 1:0%; 2:86%; 3:14%; 4:indicios).

Ejemplo 17

25

Se repite el ejemplo 16, sustituyendo el acetato cobáltico con propionato cobáltico.

Los resultados obtenidos son idénticos a los del ejemplo 16.

Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra el uso de acetato de metilo como disolvente.

30

Se repite el ensayo del ejemplo 16 sustituyendo el ácido pro-



piónico con acetato de metilo. Después de 18 horas, está reducida la totalidad de los iones cobálticos. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Heptanonas : 77% (isómero 2:84%; 3:12%; 4:4%)

Heptanoles: 23% (isómero 2, únicamente indicios).

Ejemplo 19

Este ejemplo ilustra la posibilidad de no utilizar disolvente.

10 Se agita a 25° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,50 moles/l de ácido tricloroacético en heptano. Después de 18 horas, el 47% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis revela la presencia de los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

15 Heptanonas : 75% (isómero 2:75%; 3:18%; 4:7%)

Heptanoles : 25% (isómero 1: 0%; 2:79%; 3:17%; 4:4%).

Ejemplo 20

20 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano en ausencia de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto por óxido de plomo y por ácido sulfúrico.

Se mantiene a 40°, sin agitar, bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 25 0,20 moles/l de PbO₂ y 0,50 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. Después de 24 horas, se trata la mezcla de la reacción por un procedimiento de extracción análogo al descrito en el ejemplo 1. El análisis del extracto etéreo permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

30



Acetatos de heptilo : 93% (isómero 1:0%; 2:59%; 3:28%; 4:13%)

Heptanonas : 7% (isómero 2, solamente indicios).

Ejemplo 21

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano en presencia
5 de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto por óxido de plata y
de ácido tricloroacético.

Se agita a 40° C., en presencia de oxígeno puro a presión at-
mosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de heptano, 0,20
moles/l de AgO y 1,50 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acé-
10 tico. Después de 4 horas, se trata por un procedimiento de extracción
análogo al descrito en el ejemplo 1 la mezcla de reacción. El análi-
sis del extracto etéreo permite identificar los productos de oxida-
ción siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en
porcentajes molares :

15 Heptanonas : 77% (isómero 2:50%; 3:36%; 4:14%)

Heptanoles : 17% (isómero 1:0%; 2:75%; 3:18%; 4:7%)

Acetatos de heptilo : 6% (isómero 2, únicamente indicios).

Ejemplo 22

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano, en ausencia
20 de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto de nitrato ceri-amóni-
co y de ácido perclórico.

Se mantiene a 40° C. bajo atmósfera de nitrógeno a presión at-
mosférica una solución que comprende 0,30 moles/l de heptano, 0,21 mo-
les/l de $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ y 1,50 moles/l de ácido perclórico en áci-
25 do acético. Después de 24 horas, se trata y se analiza la mezcla de
la reacción como en el ejemplo 1. Entre los productos formados, el
análisis revela una mayoría de acetatos de heptilo (isómero 1:0%;
2:54%; 3:32%; 4:14%).

Ejemplo 23

30 Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el sistema



oxidante constituido por anhídrido crómico y de ácido sulfúrico.

Se mantiene a 22° C., sin agitar, una solución que comprende 0,97 moles/l de heptano, 0,12 moles/l de CrO_3 y 0,05 moles/l de ácido sulfúrico en un disolvente mixto de ácido acético-anhídrico acético (50/50 en volúmen). Después de 17 minutos, el 78% de los iones crómicos está reducido. Se trata y analiza ^{entonces} como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

10 Heptanonas : 95% (isómero 2:50%; 3:32%; 4:18%)

Heptanoles : 3%

Acetatos de heptilo : 2%.

Ejemplo 24

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-heptano por el sistema oxidante compuesto de pentóxido de vanadio y de ácido sulfúrico.

Se mantiene a 75° C., sin agitar, una solución que comprende 1,14 moles/l de heptano, 0,03 moles/l de V_2O_5 y 0,25 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. Después de 18 horas, el 20% de los iones de vanadio está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción. Los productos revelados por el análisis están constituidos casi exclusivamente por acetatos de heptilo (isómero 1:0%; 2:56%; 3:31%; 4:13%).

Ejemplo 25

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-decano, en presencia de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto por acetato cobáltico y por ácido tricloroacético.

Se agita a 40° C., en presencia de oxígeno puro a presión atmosférica, una solución que comprende 0,50 moles/l de decano, 0,18 moles/l de acetato cobáltico y 1,50 moles/l de ácido tricloroacético en ácido acético. Después de 6 horas, el 71% de los iones cobálticos



está reducido. Se trata entonces y se analiza como en el ejemplo 1 la mezcla de la reacción.

El análisis revela que el 6,2% del decano empleado se ha transformado, dando lugar a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Decanonas : 81% (isómero 2:67%; 3:13%; 4+5:20%)

Decanoles : 17% (isómero 1:0%; 2:61%; 3:15%; 4+5:24%)

Acetatos de decilo : 2%.

Este ejemplo muestra que la selectividad del procedimiento para la posición 2 de la cadena carbonada se verifica también en el caso del decano, ya que un ataque estadístico de los grupos metileno de éste debería conducir al 25% solamente del isómero 2.

Ejemplo 26

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-decano, en ausencia de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto de acetato cobáltico y de ácido sulfúrico.

Se mantiene a 25° C. bajo atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica una solución que comprende 0,23 moles/l de decano, 0,20 moles/l de acetato cobáltico y 0,50 moles/l de ácido sulfúrico en ácido acético. Después de 30 minutos, el 95% de los iones cobálticos está reducido. Se trata entonces y se analiza la mezcla de la reacción como en el ejemplo 1. El análisis permite identificar los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Acetato de decilo : 63% (isómero 1:0%; 2:48%; 3:20%; 4+5:32%)

Decanonas- : 20% (isómero 2:50%; 3:21%; 4+5:29%)

Decanoles : 17% (isómero 1:0%; 2:29%; 3:31%; 4+5:40%).

Ejemplo 27

Este ejemplo ilustra la oxidación del n-dodecano, en presencia de oxígeno, por el sistema oxidante compuesto de acetato cobáltico



y de ácido tricloroacético.

Procediendo con el dodecano de manera en todo idéntica a la utilizada en el ejemplo 25, se comprueba que el 5,9% del dodecano empleado se ha transformado, dando lugar a los productos de oxidación siguientes, cuyas proporciones relativas están expresadas en porcentajes molares :

Dodecanonas : 78% (isómero 2:65%; 3:13%; 4+5:22%; 6:0%)

Dodecanoles : 20% (isómero 1:0%; 2:51%; 3:15%; 4+5:34%; 6:0%)

Acetatos de dodecilo : 2%.

Hay que notar que un ataque estadístico de los grupos metileno del dodecano conduciría al 20% solamente del isómero 2.

Leyendo la descripción y los ejemplos anteriores, el especialista se dará cuenta de que la presente invención no se limita ni a las condiciones ni a los reactivos particulares mencionados y que en ella pueden introducirse distintas variantes y modificaciones sin por ello apartarse del espíritu de la intención ni del alcance de las siguientes reivindicaciones.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1º.- Procedimiento de oxidación selectiva de parafinas de cadena recta en compuestos oxigenados de igual número de átomos de carbono - especialmente en alcoholes, principalmente en forma de ésteres, y en cetonas - en los cuales la función oxigenada se encuentra situada con preferencia en posición 2 en la cadena carbonada, caracterizado por hacerse reaccionar en fase líquida una parafina de cadena recta con un sistema oxidante constituido por un compuesto de metal de valencia variable, cuyo metal es de valencia superior y posee un potencial de óxido-reducción por lo menos igual a 0,99 voltios, y



por un activador elegido en el grupo que comprende los ácidos cuya constante de disociación es superior a $5 \cdot 10^{-3}$, estables en las condiciones de la reacción y el trifluoruro de boro, así como sus mezclas, a una temperatura comprendida entre -20° C. y $+100^{\circ}$ C.

5 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de un disolvente prácticamente inerte en las condiciones de la reacción.

 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el compuesto de metal de valencia variable es un compuesto de metal elegido en el grupo que comprende el cobalto, el cromo, el cerio, el vanadio, la plata y el plomo.

10 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a y 3^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo que comprende los ácidos grasos con 2 a 4 átomos de carbono, y sus ésteres metílicos.

 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado por el hecho de que el activador es elegido en el grupo que comprende los ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico, tricloroacético, dicloroacético, trifluoroacético y el trifluoruro de boro, así como sus mezclas.

20 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, para la oxidación selectiva de parafinas de cadena recta en cetonas de igual número de átomos de carbono, caracterizado por el hecho de que el compuesto de metal de valencia variable es una sal cobáltica, y de que se efectúa la reacción a una presión parcial de oxígeno comprendida entre 0,1 y 50 atmósferas.

 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado por el hecho de que la sal cobáltica es una sal cobáltica de un áci-

30



do carboxílico.

9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 7^a y 8^a, caracterizado por el hecho de efectuarse la reacción en presencia de un disolvente prácticamente inerte en las condiciones de la reacción, y
5 de que la sal cobáltica es la sal cobáltica de un ácido graso carboxílico que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

10 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es elegido en el grupo que comprende de los ácidos grasos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, y sus ésteres metálicos.

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado por el hecho de que la sal cobáltica es acetato cobáltico.

15 13^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 7^a a 12^a, caracterizado por el hecho de que el activador es elegido en el grupo que comprende los ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico, dicloroacético, tricloroacético, trifluoroacético, el trifluoruro de boro y sus mezclas.

20 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a para la oxidación selectiva en ésteres de parafinas de cadena recta, caracterizado por el hecho de que el compuesto de metal de valencia variable es una sal de cobalto y de que el disolvente es un ácido graso con 2 a 4 átomos de carbono, ejecutándose la reacción en ausencia de oxígeno
25 molecular.

15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14^a, caracterizado por el hecho de que la sal de cobalto es la sal de cobalto de un ácido graso con 2 a 4 átomos de carbono.

30 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado por el hecho de que la sal de ácido graso es acetato de cobalto.



1969

17ª.- Procedimiento según la reivindicación 14ª, caracterizado por el hecho de que el disolvente es ácido acético.

18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 14ª a 17ª, caracterizado por el hecho de elegirse el activador en el grupo que comprende los ácidos sulfúrico, fosfórico, perclórico, trifluoroacético, el trifluoruro de boro y sus mezclas.

19ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

10

p o r

" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION SELECTIVA DE PARAFINAS DE CADENA RECTA "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 AGO. 1969

P.A.,

PEDRO FELIX MAÑA
P. P.