

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 DIC. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	471218		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			28 JUNIO 1.978		

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
	51	NUMERO			
		811.425	29 JUNIO 1.977		EE.UU. de Norteamerica

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

54	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION DE ENLACES DOBLES OLEFINICOS CARBONO-CARBONO DE UN AGENTE REACTIVO HIDROCARBONADO OLEFINICO EN GRUPOS CARBONILO".	

71	SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.	

72	INVENTOR (ES)
Paul Ray Stapp.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.	

La invención se refiere a la oxidación de enlaces olefínicos dobles carbono-carbono para obtener grupos carbonilo. En otro aspecto, está relacionado con la utilización de un sistema diluyente que incluye por lo menos dos fases líquidas, una de las cuales, por lo menos, es acuosa. En otro aspecto, se refiere a la utilización de un sistema diluyente en dos fases, siendo una de ellas una fase acuosa y la otra una fase orgánica. En otro aspecto suplementario, la invención se refiere a la utilización de un catalizador a base de metal alcalino Pd/Cu o de un cloruro de metal alcalino térreo, conjuntamente con un sistema diluyente de fases múltiples para la oxidación de enlaces olefínicos dobles carbono-carbono para obtener grupos carbonilo. En otro aspecto más, la presente invención se refiere a la adición de un agente activo superficialmente a un sistema de reacción de este tipo.

La oxidación tipo Wacker del etileno para obtener acetaldehído utilizando un catalizador constituido por cloruro de paladio/cloruro de cobre/ácido clorhídrico en solución acuosa ha sido modificada y aplicada a la síntesis de las metilcetonas partiendo de olefinas terminales. Sin embargo, se presentan problemas muy importantes cuando se utiliza la oxidación del tipo de Wacker para oxidar olefinas superiores. Un problema radica en las reducidas velocidades de reacción debidas a la baja solubilidad de la olefina en el medio acuoso. Otro problema importante es la oxidación secundaria concomitante de la cetona producida que conduce a una mediocre selectividad y a un mediocre rendimiento de obtención del producto deseado.

Sin embargo, la presente invención ha aportado

una solución a estos problemas de la oxidación de tipo de Wacker de las olefinas superiores utilizando técnicas de "transferencia de fase" y la adición de un agente activo superficialmente adecuado. La presente invención hace reaccionar el agente reactivo de hidrocarburo olefínico que ha de ser oxidado en presencia de oxígeno libre en un sistema de diluyente de fases múltiples, preferentemente un sistema de dos fases con una fase acuosa y otra fase orgánica. El catalizador empleado es un catalizador de metal alcalino Pd/Cu o de cloruro de metal alcalinoterreo, estando constituido el componente paladio bien por paladio o bien por un compuesto de paladio y estando constituido el componente cobre, bien por un compuesto cuproso o por un compuesto cúprico. Se observará que el HCl, en las reacciones de oxidación Wacker de tipo convencional para mantener niveles de transformación adecuados del agente reactivo olefínico no forma parte del procedimiento según la presente invención, en razón de su efecto perjudicial sobre la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se ha comprobado que un cloruro de metal alcalino o de metal alcalinoterreo aumenta favorablemente la selectividad al producto deseado. Un componente adicional de la presente invención es un modo de realización específico de la misma, que aumenta todavía más la conversión y la selectividad de la reacción de oxidación consiste en la adición de un agente activo superficialmente al sistema de reacción.

Unos objetos de la presente invención son, por tanto: el incremento de la conversión y de la selectividad de las olefinas superiores en un procedimiento de

oxidación, en particular eliminando eficazmente el compuesto carbonilo del lugar del proceso de oxidación, la utilización de un sistema de diluyente mejorado para la oxidación de las olefinas superior, la utilización de un promotor de reacción para aumentar la conversión y la selectividad de un procedimiento de oxidación para olefinas superiores.

La presente invención está relacionada con un procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono en grupos carbonilo mediante oxidación de dicho compuesto olefínico en un sistema de reacción que incluye por lo menos dos fases líquidas, siendo una de ellas, por lo menos, una fase acuosa.

En un modo de realización particular de la presente invención, la operación de oxidación se realiza en presencia de un agente activo superficialmente para aumentar la conversión y la selectividad del agente reactivo olefínico.

El agente reactivo de hidrocarburo olefínico que se oxida de acuerdo con el procedimiento de la presente invención puede ser elegido en los grupos que consisten en compuestos olefínicos acíclicos que contienen de 3 a 20 átomos de carbono por molécula y que tienen 1, 2 o 3 enlaces olefínicos dobles carbono-carbono por molécula y compuestos olefínicos cíclicos que contienen de 5 a 20 átomos de carbono por molécula y que tienen 1, 2 o 3 enlaces olefínicos dobles carbono-carbono. Dentro de las limitaciones descritas más arriba, los agentes reactivos de hidrocarburo olefínico pueden ser representados por la fórmula general $RCH=ECR'$, en la cual R y R' se eligen

en el grupo que consiste en radicales hidrógeno, alquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, y cicloacadienito, y en la cual R puede ser idéntico o diferente de R', y en la cual R y R' tomados conjuntamente pueden formar un radical alquileno o alquenileno o alcadienilo, formando así un sistema cíclico. El término "enlace olefínico doble carbono-carbono" que se utiliza aquí no inclute aquellos enlaces dobles carbono-carbono que forman parte de un sistema aromático carbocíclico de enlaces alternos únicos y dobles.

Unos ejemplos de compuestos monocolefínicos adecuados incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, ciclohexano, estireno, alfa-metilestireno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, cicloocteno, ciclododeceno, 3,3-dimetil-1-buteno, etc.

Unos ejemplos de compuestos diolefínicos adecuados incluyen: 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,5-hexadieno, 4-vinilciclohexeno, 1,5-ciclooctadieno, 1,9-decadieno, 1,7-octadieno, 1,3-cicloheptadieno, etc.

Unos ejemplos de compuestos triolefínicos adecuados incluyen: 1,5,9-ciclododecatrieno, cicloheptatrieno, 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno, etc.

Sin embargo es preferible que por lo menos un enlace olefínico doble carbono-carbono esté situado en posición terminal, es decir que el agente reactivo olefínico preferido es un hidrocarburo olefínico terminal.

El catalizador utilizado de acuerdo con la presente invención para la oxidación de los hidrocarburos olefi-

nicos en compuestos carbonilo, está constituido por tres componentes: (1) un componente paladio, (2) un componente cobre, y (3) un componente de cloruro de metal alcalino o de metal alcalinoterreo.

5 (1) Componente Paladio

El componente Paladio del sistema catalizador de la presente invención puede ser metal paladio, por ejemplo un polvo de paladio finalmente dividido o un compuesto de paladio. Unos compuestos de paladio adecuados incluyen el dimero (C_3H_5PdCl)₂, el cloruro de alilpaladio, el dicloro bis(trifenilfosfina)paladio(II), el acetato de paladio(II), el acetilacetonato de paladio(II), el tetrakis (trifenilfosfina)paladio(0), el cloruro de paladio(II), el yoduro de paladio(II), el nitrato de paladio(II) y sus mezclas.

15 (2) Componente Cobre.

El componente cobre del presente sistema catalizador puede obtenerse utilizando un compuesto cuproso o cúprico, o una mezcla de éstos. Puede utilizarse una amplia variedad de compuestos de cobre para obtener el componente cobre del sistema catalizador según la presente invención. Unos ejemplos específicos de compuestos cobre adecuados incluyen: acetato de cobre (I), acetilacetonato de cobre (II), bromuro de cobre (I), cloruro de cobre (I), cloruro de cobre (II), yoduro de cobre (I), nitrato de cobre (II) y sus mezclas.

25 (3) Cloruro de metal alcalino o cloruro de metal alcalinoterreo.

El tercer componente del sistema catalizador de la presente invención es un cloruro de un metal alcalino o de un metal alcalinoterreo. Unos ejemplos específicos

de cloruros de metal alcalino adecuados incluyen: cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de rubidio y cloruro de cesio. Unos ejemplos de cloruros de metal alcalinoterreo adecuados incluyen: cloruro de calcio, cloruro de bario, cloruro de estroncio, cloruro de magnesio y cloruro de berilio. Pueden utilizarse mezclas de los cloruros metálicos indicados más arriba como tercer componente del sistema catalizador.

Las relaciones entre los varios componente del catalizador pueden expresarse bajo la forma de la relación molar entre cobre y paladio y bajo la forma de la relación molar entre el ion cloro derivado del cloruro de metal alcalino o de metal alcalinoterreo y el paladio. La relación molar entre el componente cobre y el componente paladio, en el sistema catalizador según la presente invención, está generalmente incluida entre 1/1 y 200/1 y preferentemente entre 2/1 y 50/1. La relación molar entre el ion cloro derivado del cloruro de metal alcalino o de metal alcalinoterreo y el paladio está incluida generalmente entre 5/1 y 1000/1, y preferentemente entre 20/1 y 400/1.

La cantidad de catalizador utilizada de acuerdo con la presente invención puede expresarse bajo la forma de la relación molar entre el agente reactivo de hidrocarburo olefínico y el componente paladio del sistema catalizador. De manera general, la relación molar entre el agente reactivo olefínico y el componente paladio está incluida entre 5/1 y 1000/1 y preferentemente entre 10/1 y 250/1.

En un modo de realización específico de la presente invención, la reacción de oxidación se efectúa en

presencia de un componente de agente activo superficialmente, para aumentar la conversión y la selectividad del agente reactivo olefínico. Este componente activo superficialmente que se añade al sistema de reacción de acuerdo con la presente invención, es un compuesto elegido entre uno de los cinco grupos que se describen más detalladamente en lo que sigue. Se observará en la descripción de los cinco grupos de compuestos que sigue, que puede preverse que dichos compuestos tendrán propiedades activas superficiales y, por consiguiente pueden llamarse agentes activos superficialmente. Sin embargo, el término "agente activo superficialmente" incluye una categoría muy amplia de compuestos, y se ha descubierto que no son adecuados, para ser utilizados en la presente invención, todos los agentes activos superficialmente. Sin embargo, para mayor conveniencia y mayor sencillez, los compuestos adecuados que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención, y que se describen más detalladamente en lo que sigue, se llamarán aquí agentes activos superficialmente. Actualmente, no se sabe si estos compuestos se comportan como catalizadores de transferencia de fase como se indica en esta técnica o si funcionan como catalizadores micelares, características que se describe también en la técnica anterior. En razón de la duda que se plantea respecto al modo de acción de estos compuestos en la presente invención, y para mayor conveniencia, tal y como se ha indicado más arriba, los siguientes compuestos se describirán aquí principalmente como agentes activos superficialmente.

30

Un agente activo superficialmente que es adecuada

471218

do para ser utilizado en el sistema de reacción de la presente invención se elige en uno de los cinco grupos siguientes:

(A) Sales cuaternarias de amonio de la fórmula general $(R''')_4N^+X^-$, en la cual R''' es un radical alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en la cual el número total de átomos de carbono contenido en dicha sal cuaternaria de amonio está incluido de manera general entre 8 y 30, y de manera preferida entre 16 y 22; y en la cual X^- se elige en el grupo que consiste en: Br^- , Cl^- , I^- , F^- , $R''CO_2^-$, QSO_3^- , BF_4^- , HSO_4^- , siendo Q un radical arilo o alcarilo de 6 a 10 átomos de carbono. Se observará que una variedad de aniones son adecuados como componente X^- de las sales cuaternarias de amonio. Unos ejemplos específicos de sales cuaternarias de amonio, de acuerdo con la fórmula general que se indica más arriba, incluyen: bromuro de cetiltrimetilamonio, (bromuro de hexadeciltrimetilamonio), bromuro de tetraheptilamonio, estearato de cetiltrimetilamonio, cloruro de benciltributilamonio, bromuro de benciltrietilamonio, bromuro de benciltrimetilamonio, bromuro de feniltrimetilamonio, yoduro de feniltrimetilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, sulfato hidrogenado de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio, bromuro de tetraetilamonio, fluoruro de tetrabutilamonio y tetrafluorato de tetrabutilamonio, etc.

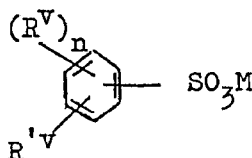
(B) Sulfatos de alquilo de metal alcalino de la fórmula general $R^{IV}OSO_3M$ en la cual R^{IV} es un radical alquilo que contiene de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente, siendo M un metal alcalino. Unos ejemplos de

471218

compuestos adecuados de acuerdo con la fórmula general de los sulfatos de alkilo de metal alcalino incluyen: decil sulfato de litio, dodecilsulfato de potasio, dodecilsulfato de sodio, hexadecilsulfato de sodio, hexadecilsulfato de potasio, dodecilsulfato de rubidio, dodecilsulfato de cesio, octadecilsulfato de sodio, octadecilsulfato de potasio, eicosilsulfato de potasio, eicosilsulfato de sodio, etc.

(C) Las sales de metal alcalino de ácidos alcanoicos de la fórmula general, $R^{'v}CO_2M$ en la cual $R^{'v}$ y M tienen el mismo significado se indican más arriba para los compuestos de (B). Unos ejemplos de sales metálicas alcalinas de ácidos alcanoicos incluyen: decanoato de litio, dodecanoato de sodio, dodecanoato de potasio, dodecanoato de rubidio, dodecanoato de cesio, hexadecanoato de sodio, hexadecanoato de potasio, octadecanoato de sodio, octadecanoato de potasio, eicosenoato de sodio, eicosenoato de potasio, etc.

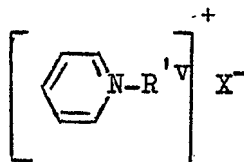
(D) Las sales metales alcalinas de ácidos alcarilsulfónicos de la fórmula general



en la cual $R^{'v}$ y M tienen el mismo significado que el que se indica más arriba y en la cual $R^{'v}$ es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, siendo n igual a 0 o siendo un número entero de 1 a 4. Unos ejemplos específicos de los compuestos incluidos en el grupo (D) incluyen: dodecilbenzenesulfonato de sodio, dodecilbenzenesulfonato de potasio, dodecilbenzenesulfonato de litio, dodecilben

benzenesulfonato de sodio, hexadecilbenzenesulfonato de potasio, dodecilbenzenesulfonato de rubidio, dodecilbenzenesulfonato de cesio, octadecilbenzenesulfonato de sodio, octadecilbenzenesulfonato de potasio, eicosilbenzenesulfonato de sodio, dodeciltoluenesulfonato de potasio, dodecilxilenesulfonato de sodio, etc.

(E) Las sales l-alquilerpiridinio de la fórmula general:



en la cual R^{IV} y X^- tienen el mismo significado indicado más arriba. Unos ejemplos de sales de l-alquilerpiridinio incluyen: para-toluenesulfonato de l-dodecilpiridinio, cloruro de l-dodecilpiridinio, cloruro de l-hexadecilpiridinio, para-toluenesulfonato de l-hexadecilpiridinio, cloruro de l-dodecilpiridinio, bromuro de l-hexadecilpiridinio, cloruro de l-tetradecilpiridinio, cloruro de l-octadecilpiridinio, cloruro de l-eicosilpiridinio, benzenesulfonato de l-octadecilpiridinio, etc.

La cantidad de compuesto de agente activo superficialmente elegido entre los grupos (A) a (E), que se utiliza de acuerdo con la presente invención, puede expresarse bajo la forma de su relación molar con el componente paladio del sistema catalizador. De manera general, la relación molar entre el agente activo superficialmente y el compuesto paladio estará incluida entre 0,01/1 y 1031 y preferiblemente entre 0,1/1 y 3/1.

Como se ha indicado más arriba, la oxidación del hidrocarburo olefínico de acuerdo con la presente invención

471218

se efectúa en presencia de un diluyente constituido por lo menos por dos fases líquidas (preferentemente dos disolventes), siendo una de ellas por lo menos una fase acuosa.

5 En lo que sigue la fase no acuosa se llamará fase orgánica. Como es natural esta fase orgánica deberá ser relativamente inerta en las condiciones de oxidación y también relativamente inerta a las reacciones del tipo hidrólisis. Por otra parte, se observará que si existen por lo menos dos fases, siendo una de ellas por lo menos una fase acuosa, el diluyente orgánico utilizado debe presentar una solubilidad algo limitada en la fase acuosa. Dentro de estas condiciones generales, puede utilizarse una gama bastante amplia de compuestos orgánicos para formar la fase orgánica de acuerdo con la presente invención. En términos generales, unos compuestos pueden encontrarse en las clases de compuestos descritas como hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos aromáticos alquilsustituídos, compuestos aromáticos halogenados, y ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, aunque estos últimos son los menos preferidos porque presentan una tendencia a la hidrólisis del grupo éster en ciertos casos. Además, se ha comprobado que los compuestos tales como nitrobenzoceno y benzonitrilo, corrientemente utilizados como solventes en numerosas reacciones orgánicas, presentan un efecto inhibitorio bien definido sobre la operación de la presente invención, probablemente porque son susceptibles de formar iones complejos de uno o varios componentes del catalizador. Unos ejemplos específicos de diluyentes orgánicos adecuados incluyen: ciclohexano, hexano, benceno, tolueno, clorobenceno, metilbenzoato, bromobenceno, 1,2,4-

10

15

20

25

30

triclorobenceno, orto-diclorobenceno, sulfolano, orto-xileno, para-xileno, meta-xileno, metilciclopentano, dimetil-ftalato, etc. y sus mezclas. Las mezclas de los agentes dilu-
5 en ciertos casos si se desea. En términos generales, la elección del diluyente orgánico se efectuará a menudo basándose entre la diferencia prevista entre los puntos de ebullición del producto de reacción y del diluyente orgánico, para facilitar la separación de los componentes de la mezcla reactiva.
10

Las cantidades de fase acuosa y de fase orgánica del diluyente, basada en el agente reactivo olefínico inicial pueden variar en una amplia gama, y una gama adecuadamente ancha incluye de 20 a 0,2 volúmenes de diluyente
15 orgánico por cada volumen de agente reactivo hidrocarburo olefínico, y preferentemente de 5 a 1 volúmenes de diluyente orgánico por cada volumen de agente reactivo hidrocarburo olefínico. De la misma manera, la amplia gama que corresponde a la cantidad de fase acuosa, está incluida
20 entre 20 y 0,2 volúmenes por cada volumen de agente reactivo hidrocarburo olefínico, y preferentemente entre 5 y 1 volúmenes por cada volumen de agente reactivo hidrocarburo olefínico. Es conveniente hacer resaltar algunas previsiones relacionadas con los efectos previstos del volumen de la fase acuosa sobre la reacción de oxidación de
25 la presente invención. En primer lugar, si el volumen de la fase acuosa es insuficiente, la concentración de componentes catalizadores en la fase acuosa puede dar lugar a un efecto de salificación sobre el agente reactivo hidrocarburo olefínico, lo que disminuye mucho la velocidad de
30

471218

reacción a la cual el agente reactivo hidrocarburo olefíni
co es oxidado para obtener el compuesto carbonilo deseado.
En segundo lugar, si la fase acuosa es excesiva, la concen
tración de los componentes del catalizador puede ser tan
5 pequeña que se disminuye también mucho la reacción con el
hidrocarburo olefínico. Sin embargo, puede observarse que
una elección juiciosa de la cantidad óptima de fase acuosa
capaz de facilitar altos niveles de conversión del agente
reactivo hidrocarburo olefínico, puede determinarse fácil
10 mente mediante un número reducido de experimentos bien ele
gidos.

Actualmente, se cree que la función principal de
la fase orgánica en el sistema de reacción de la presente
invención, consiste en aumentar mucho la selectividad al
15 compuesto carbonilo deseado, eliminando eficazmente el
producto compuesto carbonilo del lugar de la reacción de
oxidación, impidiendo así reacciones laterales tales como
la isomerización y/o una oxidación suplementaria del com
puesto carbonilo. Sin embargo, esta explicación debe ser
20 considerada simplemente como una teoría del modo de actua
ción de la fase orgánica en la reacción y la presente
invención no está ligada en ningún grado a dicha teoría.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción
según la presente invención es una reacción de oxidación
25 en la cual un agente reactivo olefínico se transforma en
un compuesto carbonilo en presencia de un sistema de cata
lizador y diluyente descrito más arriba.

Por consiguiente, la reacción de acuerdo con la
presente invención se efectúa en la presencia de oxígeno
30 libre. El oxígeno puede suministrarse a la mezcla de reac-

ción especialmente bajo la forma de oxígeno puro o en mezcla con otros gases esencialmente inertes a las condiciones de reacción. El aire puede ser empleado como fuente de oxígeno para la reacción de oxidación según la presente invención. Como ocurre generalmente en la mayoría de las reacciones de oxidación, las reacciones de la presente invención pueden ser exotérmicas y por tanto es preciso tomar algunas preocupaciones o precauciones respecto a la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reacción. Por este motivo, y también para mejorar el control de la temperatura de la reacción, es preferible añadir el oxígeno o la mezcla gaseosa que contiene oxígeno a las zonas de reacción por cantidades progresivas, de tal manera que no se formen concentraciones de oxígeno explosivas. La presión de oxígeno utilizada de acuerdo con la presente invención puede estar incluida de manera general entre 0,14 y 17,5 Kg/cm² (2 a 250 libras/pulgada²) y preferentemente entre 0,7 y 70 Kg/cm² (10 y 100 libras/pulgada²) encima de la presión autógena a la temperatura utilizada.

La temperatura utilizada en la presente invención está incluida generalmente entre 20 y 200° C y preferentemente entre 60 y 150°C. Se observará igualmente que la temperatura particular que se utiliza puede depender en cierto grado del agente reactivo hidrocarburo olefínico. Por ejemplo, a temperaturas relativamente elevadas, un agente reactivo hidrocarburo olefínico de peso molecular más bajo puede tener tendencia a ser muy insoluble en la fase acuosa del sistema de dos fases de la presente invención, dando lugar así a una reducción de la conversión del agente reactivo hidrocarburo olefínico. Por otra parte

471218

5 un agente reactivo olefínico de peso molecular mas elevado puede ser capaz de tolerar, una temperatura de reacción más elevada, conservando sin embargo un grado razonable de solubilidad en la fase acuosa, y por tanto consiguiendo un buen grado de conversión a la temperatura m'as elevada.

10 El tiempo utilizado para la reacción de acuerdo con la presente invención, puede variar en una amplia gama y, en cierto grado dependerá del grado deseado de conversión del agente reactivo hidrocarburo olefínico. De manera general, de acuerdo con la presente invención se utilizará un periodo de tiempo de 30 minutos a 8 horas.

15 Debido a que la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención se efectúa en presencia de un sistema diluyente que incluye por lo menos dos fases líquidas, puede preverse que una buena agitación será benéfica y pueden utilizarse medios convencionales para conseguir una buena agitación y un buen contacto entre las fases líquidas, como se indica en la técnica anterior.

20 El orden de carga de los componentes de reacción y de los componentes catalizadores no es particularmente crítico en el proceso de acuerdo con la presente invención.- Sin embargo, la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción antes de calentarla a la temperatura de reacción deseada, parece facilitar una mayor selectividad al compuesto carbonilo deseado.

El proceso de acuerdo con la presente invención puede llevarse a la práctica por tandas sucesivas o de manera continua.

30 Los recipientes de reacción utilizados en el proceso de la presente invención deben, naturalmente, ser ca-

paces de soportar las condiciones de oxidación presentes.

Por este motivo, se recomienda la utilización, en el proceso de acuerdo con la invención, de recipientes de tántalo con recubrimiento de vidrio o de recipientes recubiertos de titanio.

Pueden utilizarse diversos métodos para recuperar los productos, es decir los materiales iniciales de hidrocarburo olefínico no reaccionados, así como el catalizador en la fase acuosa de la presente invención. Por ejemplo la mezcla de reacción puede mezclarse con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio después de lo cual se extrae la mezcla en dietileter. El extracto de eter puede ser destilado o tratado a continuación para eliminar el eter, dejando el residuo orgánico que contiene el producto así como cualquier agente reactivo de hidrocarburo olefínico no reaccionado. Este residuo puede someterse a continuación a una destilación fraccionada para recuperar los varios componentes.

Otro método de tratamiento de la mezcla de reacción puede implicar una destilación fraccionada de la totalidad de la mezcla de reacción con el fin de separar los componentes en varias fracciones y dichos fondos de destilación pueden ser reciclados a la zona de reacción, ya que esta parte contiene esencialmente la totalidad del sistema de catalizador de la reacción.

Otro método de tratamiento de la mezcla de reacción consiste en poner en contacto la totalidad de la mezcla con un alcano inferior tal como n-pentano y separar a continuación la fase acuosa de la fase orgánica, después de lo cual se efectúa una destilación fraccionada de la

fase orgánica para recuperar los productos así como cualquier reactivo hidrocarburado olefínico no reaccionado.

La fase acuosa puede ser reciclada a la zona de reacción tal y como se ha descrito más arriba, ya que contiene esencialmente la totalidad de los componentes catalizadores.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción según la presente invención constituye un procedimiento de transformación de agentes reactivos hidrocarburos olefínicos en compuestos carbonilo. Estos compuestos carbonilo son cetonas. Si el agente reactivo hidrocarburado olefínico contiene dos dobles uniones carbono-carbono, el producto puede ser una monocetona insaturada o una dicetona. Además, la monocetona insaturada puede ser reciclada a la zona de reacción para su transformación en dicetona. De la misma manera, un reactivo t-riolefínico puede transformarse en elementos intermedios tales como mono o dicetonas insaturadas y finalmente en una tricetona. Las cetonas procedentes de los reactivos hidrocarbурados olefínicos descritos tienen generalmente aplicaciones bien conocidas. Por ejemplo, pueden utilizarse como colventes (metiletilcetonas) o como elementos intermedios en la síntesis de otros compuestos químicos (pinacolona).

En todas las operaciones descritas en los ejemplos que siguen, el recipiente de reacción utilizado en cada una ha sido una botella de 250 ml. tipo Fisher-Porter compatible con aerosol equipado de un agitador magnético. De manera general, en la botella se introdujeron el sistema catalizador, los diluentes, y el reactivo olefínico, después de lo cual se situó la botella en un baño de aceite

471218

sometiéndola a una presión de aproximadamente 0,21 Kg/cm² (30 libras/pulgada²) con oxígeno, y calentándola a continuación a la temperatura deseada. Durante el periodo de reacción, la botella se sometió de manera intermitente a una presión de aproximadamente 5,6-8,4 Kg/cm² (80-120 libras/pulgada²). Generalmente se recuperó la mezcla de reacción del reactor de botella refrigerando el reactor, eliminando la fase gaseosa y vertiendo la mezcla en aproximadamente 500 ml. de agua. A continuación se efectuó la extracción de la mezcla en dietileter y el extracto de eter se lavó con agua y secó sobre sulfato de magnesio. El extracto de eter seco se filtró a continuación y se eliminó el eter en una fase de destilación. El residuo obtenido después de la eliminación del eter se analizó a continuación por cromatografía de fase gas-líquido. En ciertos casos, en los ejemplos respectivos que siguen se observarán variaciones notables con relación a los procedimientos generales descritos más arriba.

E J E M P L O I

En una operación de control (operación 1), se introdujo en el recipiente de reacción 1-hexeno (200 mmoles), metil benzoato (50 ml.), agua (50 ml.), cloruro de paladio (II) (5 mmoles) y cloruro cúprico (20 mmoles). Se elevó la presión de reacción a (551 KPa) 80 libras/pulgada² con oxígeno y se calentó a 105°C. La reacción se continuó durante 5 horas con presurización intermitente con oxígeno de la manera descrita más arriba. El análisis de la mezcla de reacción por cromatografía de fase gas-líquido indicó una transformación de 50% del 1-hexeno con una selectividad de 87% en una mezcla de hexanonas, 55%

de 2-hexanona y 45% de 3-hexanona.

Se efectuó otra operación de control (operación 2) esencialmente en las mismas condiciones descritas más arriba para la operación 1, con la excepción de que se añadieron a la mezcla de reacción 1,8 mmoles de bromuro de hexadeciltrimetilamonio. En esta operación (operación 2), se consiguió una conversión del 64% del 1-hexeno con una selectividad del 94% a las hexanonas, del 62% a la 2-hexanona y del 38% a la 3-hexanona,

Se observará que ambas operaciones no han utilizado un componente catalizador constituido por un cloruro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

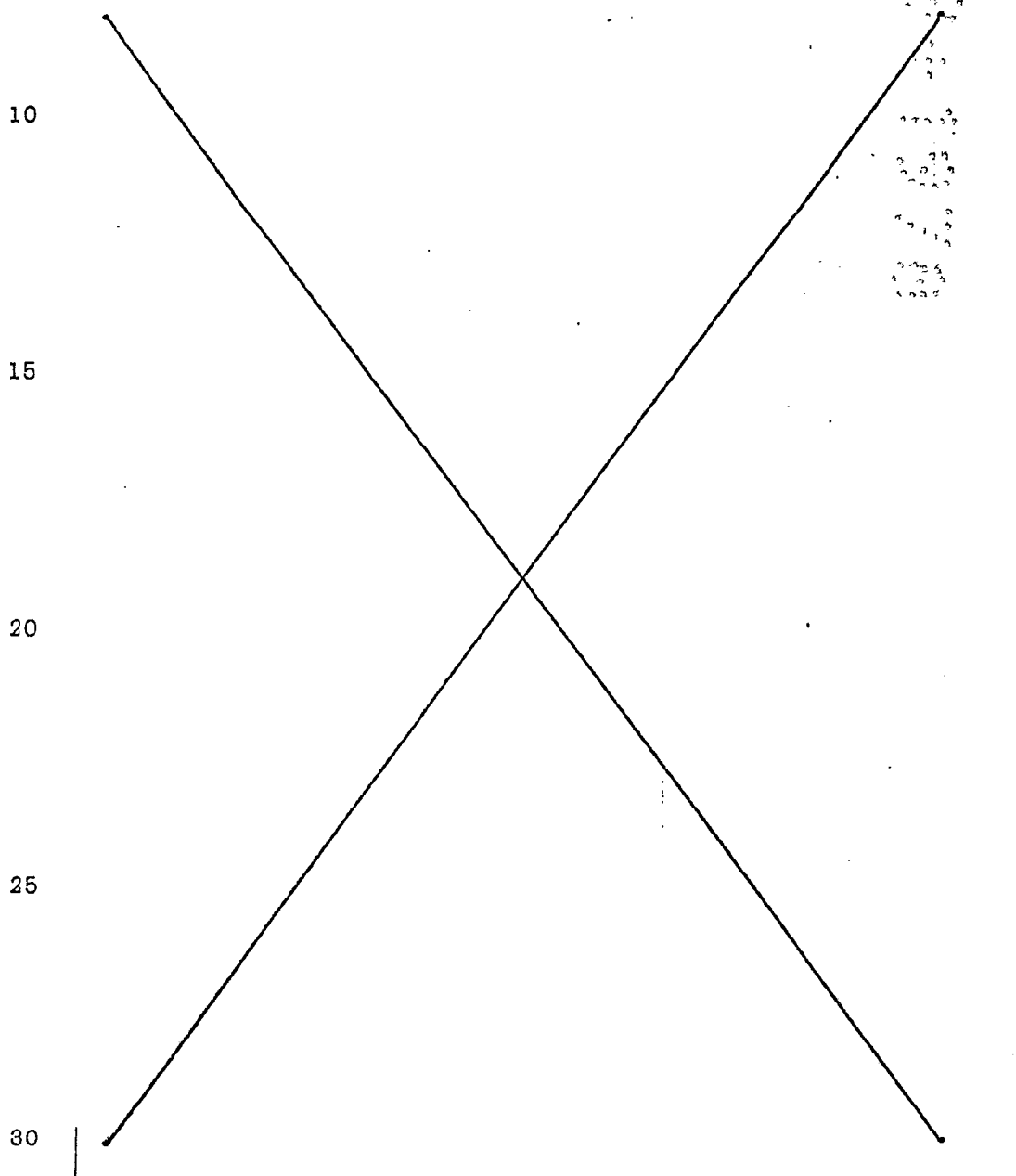
Se observó en las operaciones descritas más arriba una hidrólisis del codiluyente de benzoato de metilo, la cual dió lugar a cierta dificultad para aislar los productos.

Los resultados de las operaciones de control 1 y 2 descritas más arriba indican una mejor conversión de las olefinas y una mejor selectividad a los compuestos carbonilo en la oxidación de dicho reactivo olefínico gracias a la presencia de un agente superficialmente activo.

E J E M P L O II

Se efectuaron un cierto número de otras operaciones utilizando 50 ml. de clorobenceno y 50 ml. de agua como sistema diluyente para la reacción. En esas operaciones se utilizaron 200 mmoles de 1-hexeno como reactivo hidrocarburo olefínico, la temperatura era de 105°C y la presión de oxígeno era de aproximadamente de 551 kPa (80 libras/pulgada²) con 5 mmoles de cloruro de paladio (II). En cada operación se utilizaron también 1,8 mmoles

- [de bromuro de hexadeciltrimetilamonio como componente su-
perficialmente activo así como un período de reacción de
5 a 6 horas. Otros componentes del sistema catalizador
5 empleado en las operaciones de este ejemplo así como los
resultados obtenidos en estas operaciones (mediante aná-
lisis de cromatografía de fase gas-líquido) se presentan
en la Tabla I que sigue:

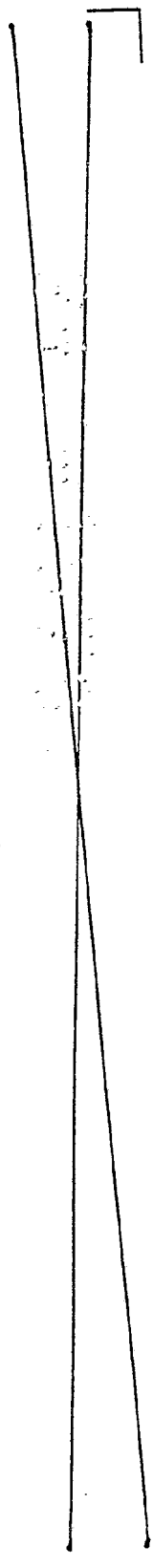


30 25 20 15 10 5

T. A B L A I

Operación Núm.	CuCl ₂ mmol.	Cloruro de metal alcalino Tipo	mmol.	Conversión de 1-Hex.%	Selectivi- dad, (a), %	2-Hexano- na, (b), %
3	20	-	0	51	99	68
4	40	-	0	59	100	94
5	100	-	0	83	92	96
6	20	LiCl	50	69	98	97,8
7	20	LiCl	100	73	100	98,8
8	20	LiCl	200	25	91	99+
9	20	NaCl	50	72	100	98,5
10	20	NaCl	100	67	100	99+
11	20	KCl	100	69	99	99+
12	20	CsCl	50	75	94	98,4

- (a) Selectividad a hexanonas.
- (b) Cantidad de 2-hexanona en mezcla de cetonas.

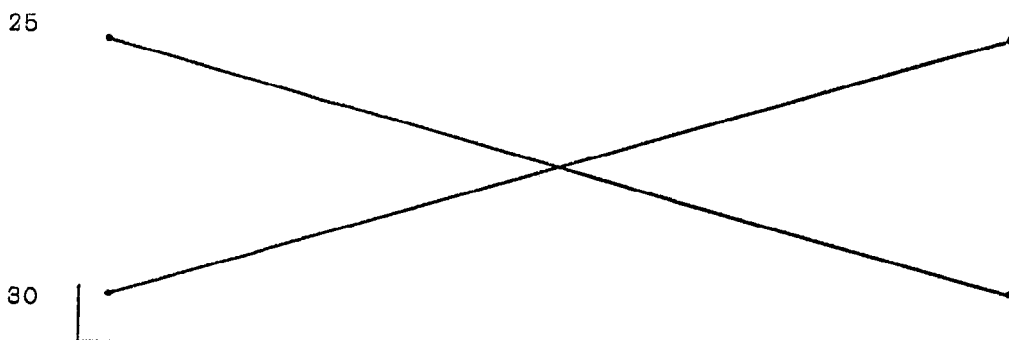


Aunque los resultados presentados para la operación 5 parecen ser muy buenos, el análisis de la mezcla producida reveló que la producción de hexanonas cloradas había sido notable en esta operación. Por tanto, el cloruro adicional necesario no puede suministrarse mediante el simple incremento del nivel de CuCl_2 en razón de la reacción o de las reacciones auxiliares tales como cloración de las cetonas producidas.

La baja conversión que se observa en la operación 8 se cree que es debida a un efecto de "salificación" de la elevada concentración de sales sobre la solubilidad en agua del 1-hexeno.

E J E M P L O III

Se efectuaron otras operaciones utilizando el mismo aparato y el mismo procedimiento descritos más arriba y empleando el sistema catalizador descrito para la operación 7 de la Tabla I en el Ejemplo II. Estas operaciones del ejemplo III han permitido estudiar el efecto del cambio de nivel del agente superficialmente activo es decir el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, en la mezcla de reacción. Los resultados de esas operaciones se presentan en la Tabla II que sigue. Se ha incluido la operación 7 para permitir la comparación de los resultados.



T A B L A II

Operación	Agente superfic. activo, mmol.	1-Hexeno Conversión, %	Selectiv. (a) %	2-Hexano (b) %
13	0	21	98	99+
5 7	1,8	73	100	98,8
14	3,6	75	82	99+

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

Los resultados que se presentan en la Tabla II, indican la conversión notablemente superior del hexeno, que se consigue de acuerdo con la presente invención (operación 7), en comparación con la que se obtiene en la operación 13. Además, se ve en la operación 14 que cuando se duplica el nivel de agente superficialmente activo la conversión del hexeno no cambia de manera notable.

E J E M P L O IV

Dos operaciones de control suplementarias para oxidación del 1-hexeno se efectuaron utilizando el sistema de catalizador de la operación 7 del Ejemplo II descrito más arriba en el mismo tipo de aparato y con el mismo procedimiento general descrito en las operaciones anteriores. La operación 15 utilizó 1,8 mmoles de bromuro de hexadeciltrimetilamonio como componente superficialmente activo. Sin embargo, la operación 15 empleó también la adición de 60 mmoles de cloruro de hidrógeno al sistema catalizador. La adición del HCl tuvo un efecto espectacular sobre la reacción de oxidación. No se observó ninguna absorción de oxígeno del sistema. Ese resultado es muy diferente del que se observa en las reacciones de oxidación tipo Wacker convencionales que necesitan adi-

ciones sucesivas de HCl para mantener niveles de conversión adecuados del reactivo olefínico.

La operación 16 utilizó el mismo sistema catalizador que la operación 7 descrita más arriba, pero, en este caso, empleó dicloruro de N,N-dimetil-1-hexadecanamina como componente superficialmente activo en lugar del bromuro de amonio cuaternario utilizado en la operación 7. La utilización de la sal de amina terciaria en la operación 16 redujo enérgicamente la conversión del 1-hexeno, desde 73% hasta 6% en condiciones por lo demás idénticas. El resultado de la operación 16 indica también el efecto perjudicial de las condiciones ácidas sobre la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención.

E J E M P L O V

Se efectuaron operaciones de control suplementarias utilizando el mismo aparato y los procedimientos generales descritos más arriba así como el sistema catalizador de la operación 7 descrita más arriba salvo que en lugar de cloruro de Litio se utilizó en el sistema catalizador otras sales de metal alcalino. En estas operaciones se utilizaron 5 mmoles de cloruro de paladio (II), 20 mmoles de cloruro cúprico, un tiempo de reacción de 5 horas y una temperatura de reacción de 105°C. Como se ha indicado anteriormente, se emplearon también en esas operaciones 50 ml. de clorobenceno y 50 ml. de agua como sistema diluyente con 1,8 mmoles de bromuro de hexadeciltrimetilamonio como componente superficialmente activo. Las otras sales de metal alcalino utilizadas en estas operaciones se indican en la Tabla III que sigue, conjun

471218

tamente con los resultados obtenidos en estas operaciones.

T A B L A III

5	Operación	Sal de metal alcalino	Conv. del 1-hexeno%	Selec-	2-Hexan ^(b)	
	Nº	Tipo		mmol.		tiv. ^(a) %
	17	LiBr	100	23	38	-(c)
	18	Li ₂ SO ₄	100	14	100	72
	19	LiNO ₃	100	63	65	86,4
	20	LiCl/LiNO ₃	50/50	76	59	96,4

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

10 (b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

(c) No determinado

Los resultados de la operaciones de control que anteceden (operaciones 17-20) demuestran que la utiliza-
15 ción de sales de metal alcalino distintos de cloruros proporcionan resultados notablemente inferiores a la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención.

E J E M P L O IV

Se llevaron a cabo otras operaciones de acuerdo
20 con la presente invención utilizando una variedad de compuestos orgánicos como diluyente de fase orgánica de acuerdo con la presente invención. Estas operaciones utilizaron las condiciones generales descritas más arriba para la
25 operación 7 por lo que se refiere a la cantidad de reactivo hidrocarburo olefínico 1-hexeno, el sistema catalizador, la cantidad de agente superficialmente activo y su tipo, así como la cantidad de fase acuosa, el tiempo de reacción y la temperatura. En esta serie se han incluido 2 operaciones (operaciones 21 y 22) que han sido realiza-
30 das sin que un diluyente orgánico esté presente en el sis-

tema. Los resultados de estas operaciones así como de otras operaciones de este ejemplo se representan en la Tabla Iv que sigue. Se ha incluido de nuevo la operación 7 para que sea más fácil comparar los resultados.

5

T A B L A I V

Operación No	Diluyente orgánico Tipo	ml.	Conv. del 1-Hexeno%	Selecc- tiv. (a) %	2-Hexan (b) %
21	ninguno	0	92	76	98,6
22	ninguno (d)	0	47	57	89,8
23	tolueno	50	63	84	(c)
24	ciclohexano	50	68	85	99,4
25	metilbenzoato	50	58	100	99,4
26	benzotrilo	50	20	84	83
27	piridina	50	0	-	-
28	sulfolano	50	70	95	85,3
7	clorobenceno	50	73	100	98,8

10

15

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

(c) Véase nota de pie (c) de la Tabla III.

(d) Tampoco contenía ningún componente superficialmente activo.

Se observará que los solventes tales como el benzonitrilo (operación 26) y la piridina (operación 27) no son adecuados como diluentes orgánicos para la reacción de oxidación de acuerdo con la presente invención. Es posible que estos solventes inhiben o retardan la reacción de oxidación en razón de una fuerte combinación del componente paladio en la fase orgánica. La utilización de sulfolano (operación 28) como diluyente orgánico tiene buenos resultados pero, sin embargo, presenta una tendencia a aumentar el grado de isomerización, es decir que el 14% de la cetona producida era 3-hexanona. La utilización de metilbenzoato (operación 25) está acompañada por cierto grado

20

25

30

T A B L A V

Operación Nº	Temp., °C	Tiempo, Hrs.	Conversión de 1-hexeno %	Selecti- vidad(a) %	2-Hexan(b) %
32	80	4,7	35	79	99+
7	105	5	73	100	98,8
33	125	5	84	78	99+
34	150	4	32	68	87

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

El producto procedente de la operación 34 efectuada a 150°C contenía 13% de 3-hexanona, mientras que las operaciones efectuadas a temperaturas más bajas (operaciones 32, 7 y 33) dieron productos de cetona consistiendo en 2-hexanona esencialmente pura. La naturaleza de los subproductos que conducen a la reducida selectividad a las hexanonas de las operaciones 32 y 33 no ha sido determinada, pero sin embargo es posible que se haya producido una oxidación suplementaria en ácidos y elementos parecidos. Es un poco sorprendente que la transformación sea reducida en la operación 34, pero esto podría ser la consecuencia de la menor solubilidad de las olefinas en la fase de reacción acuosa a temperatura elevada. Se cree actualmente que para una serie de olefinas existe una temperatura de reacción a la cual se obtiene la máxima conversión y la máxima selectividad. Dicha temperatura óptima es probablemente diferente por cada olefina de dicha serie y puede determinarse fácilmente con algunos experimentos.

E J E M P L O IX

Se efectuaron otras operaciones de acuerdo con la presente invención para examinar el efecto de la presión de

oxígeno inicial sobre la oxidación del 1-hexeno realizada a 105°C. En estas operaciones se utilizarán las condiciones "standard". En las operaciones de este ejemplo, la presión de oxígeno inicial era la que se indica en la Tabla VI y al ser alcanzada la temperatura de reacción deseada se aumentó la presión de oxígeno hasta 620 kPa (690 lib/pulg.²). Cuando la presión de oxígeno cayó hasta aproximadamente 414 kPa (60 lib/pulg.²), se aumentó la presión del reactor hasta aproximadamente 620 kPa (90 lib/pulg.²). Los resultados obtenidos en estas operaciones se presentan más adelante en la Tabla VI. Se ha incluido igualmente la operación 7 a título comparativo.

T A B L A VI

Operación No	Presión de O ₂ inicial lib/pulg ² (kPa)	Conversión del 1-hexeno no, %	Selecti- vidad(a) %	Hexan. (b) %
35	0 (0)	73	83	99,3
7	30 (207)	73	100	98,8
36	60 (414)	77	99	99,4

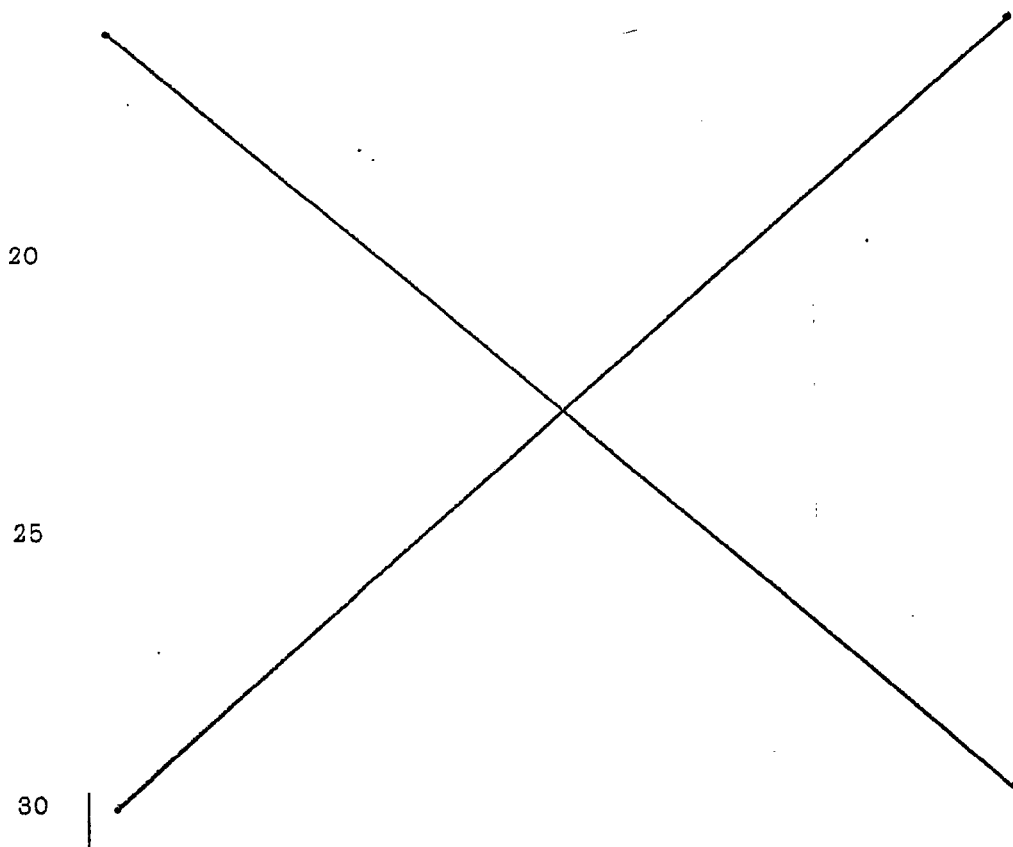
(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

En la operación 35 descrita más arriba, cuando la mezcla de reacción se calentó a 105°C antes de introducir el oxígeno, el componente catalizador de cloruro de paladio había sido reducido a paladio metálico antes de que la mezcla haya llegado a la temperatura de reacción deseada. Una explicación de la reducción de selectividad a las hexanonas en la operación 35 no es conocida actualmente, pero está claro que una presión de oxígeno positiva es benéfica para conseguir elevadas selectividades a los productos de oxidación carbonilo deseados.

E J E M P L O X

Se efectuó otra serie de operaciones utilizando el 1-hexeno como reactivo hidrocarburo olefínico y empleando las condiciones "standard" descritas más arriba, es decir 200 mmoles de 1-hexeno, un sistema catalizador constituido por cloruro de paladio (II)/cloruro cúprico/cloruro de litio (5/20.100 mmoles), un tiempo de reacción de 5 horas, una temperatura de reacción de 105°C, y el procedimiento usual para añadir el oxígeno. Las operaciones de la presente serie han sido efectuadas para examinar una variedad de compuestos como componentes superficialmente activo del sistema de reacción. En los resultados que se representan en la Tabla VII que sigue han sido incluidas las operaciones 7, 14 y 16 descritas anteriormente.



T A B L A VII

Operación No	Agente superficialmente activo	Conversión de l-Hexeno, %	Selectiv (a) 2-Hexanona %	(b)
7	bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	73	100	98,8
37	dodecilsulfato de sodio	52	89	99+
38	acido octadecanoico	16	97	99+
39	octadecanoato de sodio	31	95	97,6
40	dodecilbenzene-sulfonato de sodio	31	79	96
41	Aliquat 336*	25	80	99+
42	bromuro de tetraheptilamonio	30	83	100
43	octadecanoato de hexadeciltrimetilamonio	78	98	100
16	hidrocloruro de N,N-dimetil-1-hexadecanamina	6	100	99+
44	p-toluenesulfonato de l-dodecilpiridinio	85	87	98,5
45	N,N-dimetil-1-hexadecanamina	26	100	97,9
46	cloruro de tetrabutilfosfinio	0	-	-
14	nada	21	98	99+

* Aliquat 336 -- Cloruro de metiltrioctilamonio.

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

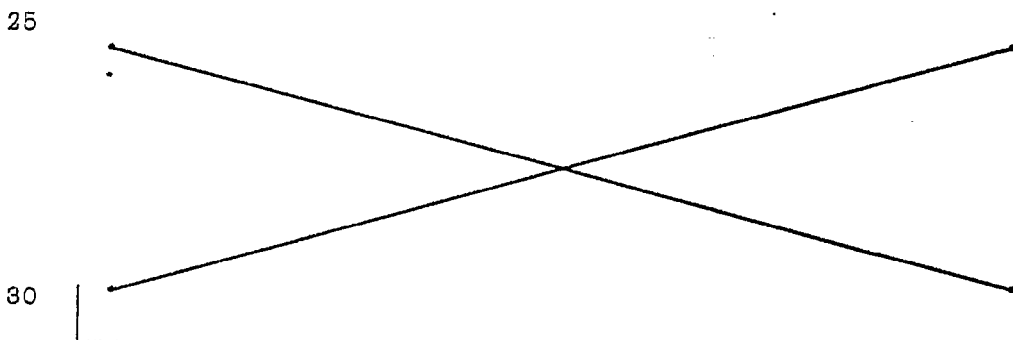
(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

=====

Los resultados de la Tabla VII indican que es posible utilizar una variedad de compuestos como agente superficialmente activo de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, pero que, de manera sorprendente, un compuesto conocido en la técnica como "catalizador de transferencia de fase", es decir, el cloruro de tetrabutilfosfonio de la operación 46, no es adecuado... como componente superficialmente activo en el procedimiento de la presente invención.

E J E M P L O X I

Se efectuaron operaciones suplementarias para examinar la utilización de compuestos distintos de los cloruros de metales alcalinos como fuente de ion cloruro adicional para el sistema catalizador. Estas operaciones se realizaron empleando las mismas condiciones "standard" de las operaciones anteriores, por ejemplo 5 mmoles de cloruro de paladio (II), 20 mmoles de cloruro cúprico, 1,8 mmoles de bromuro de hexadeciltrimetilamino que constituye el agente superficialmente activo, 50 ml. de agua, 50 ml. de clorobenceno, y 5 h. a 105°C en las condiciones usuales de adición de oxígeno. Los resultados de estas operaciones se presentan en la Tabla VIII que sigue. Se ha incluido en esta Tabla a título comparativo la operación 7 descrita anteriormente.



T A B L A VIII

Operación nº	Cloruro metálico		Conversión del 1-Hexeno, %	Selectividad, % ^(a)	2-Hexanona, % ^(b)
	Tipo	mmol.			
7	LiCl	100	73	100	98,8
47	NaCl	100	67	100	99+
48	CaCl ₂	25	64	100	94,5
49	CaCl ₂	50	78	97	100
50	CaCl ₂	100	48	83	99+
51	BaCl ₂	50	79	96	100
52	FeCl ₃	33	22	55	71,0
53	FeCl ₃	50	8	— ^(c)	86,6

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

(c) Véase nota de pie (c) de la Tabla III.

Los resultados presentados en la Tabla VIII demuestran que los cloruros de metales alcalinoterreos a niveles equivalentes de ion cloruro total dan en realidad unos niveles de conversi3n del agente reactivo hidrocarburo l-olefina ligeramente superiores a los que se obtienen con los cloruros de metales alcalinos. Sin embargo, las selectividades de los cloruros de metales alcalinoterreos en estas condiciones, fueron ligeramente inferiores a las que se consiguen con los cloruros de metales alcalinos. Tambi3n est3 claro que el cloruro f3rrico no es adecuado como fuente de ion cloro en el compuesto catalizador en el que se emplea un cloruro de metal alcalino o de metal alcalinot3rreo. Adem3s de las conversiones y selectividades inferiores que se observan cuando se utiliza el cloruro f3rrico, se ha observado tambien una cantidad apreciable de sub-producto, el cual se cree que es 1-cloro-2-hexanona. Aparentemente la acetona clorada obtenida como sub-producto no es producida por una cloraci3n del tipo de radical libre de la cetona ya que el tratamiento de la 2-hexanona durante cinco horas en las mismas condiciones no ha producido ninguna cantidad de cetona clorada. Una explicaci3n posible de la presencia de la cetona clorada obtenida como sub-producto consiste en que el cloruro f3rrico ha provocado una cloraci3n ali3lica del reactivo olef3nico y que esta olefina clorada ha sido a continuaci3n oxidada en clorocetona.

E J E M P L O XII

En la descripci3n de la t3cnica anterior del proceso de oxidaci3n Wacker, se indica usualmente que es posible utilizar una amplia variedad de sales met3licas

de transición como cocatalizador para reoxidar el metal paladio reducido en el procesamiento. En el sistema de oxidación en dos fases de la presente invención, esta amplia variedad de compuestos metálicos de transición no ha demostrado ser adecuada para sustituir el componente catalizador de cloruro cúprico. Por ejemplo, la sustitución del componente catalizador de cloruro cúprico por cloruro de cobalto, cloruro de estaño, cloruro mercurico y cloruro férrico ha dado lugar a sistemas de reacción que eran bien extremadamente lentos o bien totalmente inactivos. Además, los intentos realizados para utilizar una variedad de otros compuestos en lugar del componente catalizador de cloruro de paladio(II) han sido también insatisfactorios. Por ejemplo, los sistemas catalizadores que emplean el acetato mercurico, el dióxido de selenio, el permanganato de potasio, el tricloruro de cerio, el dicloruro de titanoceno, el cloruro de uranio, el dióxido de molibdeno, el tricloruro de talio, y el pentacloruro de niobio, han sido todos inactivos en el sistema de oxidación en fases de la presente invención. La sustitución del cloruro de paladio(II) por cloruro de platino ha dado lugar a un sistema catalizador que ha producido una conversión muy reducida en la oxidación del 1-hexeno en el sistema de oxidación en dos fases según la presente invención, pero se estima que este catalizador no es práctico y es demasiado caro para las aplicaciones de este sistema de reacción.

Los pobres resultados conseguidos en todas las operaciones descritas más arriba del presente ejemplo, indican y definen de manera bastante clara el alcance de

Los componentes de catalizador adecuados para ser utilizados en el sistema de oxidación en dos fases de la presente invención que permite transformar un agente reactivo de hidrocarburo olefínico en un compuesto carbonilo.

E J E M P L O XIII

Se efectuó otra operación (operación 54) de acuerdo con la presente invención, utilizando el mismo aparato descrito más arriba así como el mismo sistema catalizador descrito para la operación 47 de la Tabla VIII en el Ejemplo XI. Sin embargo, en esta operación el material superficialmente activo empleado era bromuro de tetrabutilamonio (1,8 mmoles) en lugar del bromuro de hexadeciltrimetilamonio que era el agente superficialmente activo utilizado en la operación 47. En otros aspectos las operaciones fueron esencialmente idénticas, es decir que se utilizaron 200 mmoles de 1-hexeno como reactivo hidrocarburo olefínico, y el sistema diluyente estaba compuesto por 50 ml de agua y 50 ml de clorobenceno. La temperatura de reacción ha sido de 105°C durante un periodo de 5 horas y, como se ha indicado anteriormente, se añadió de manera intermitente, oxígeno al reactor aumentando la presión en este último hasta aproximadamente 70 kPa (100 lib/pulg²) durante el periodo de reacción.

Se vertió la mezcla de reacción en una solución saturada de cloruro de sodio y a continuación se extrajo en dietileter. La solución de dietileter se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y se eliminó el eter mediante destilación lo que deja 85,5 gramos de residuo. Este residuo se analizó por cromatografía de fase gas-líquido como anteriormente y se comprobó que la conversión

del 1-hexeno había sido de 25,7% con una selectividad a las hexanonas de 100%, siendo la cantidad de 2-hexanona presente en la mezcla de cetonas, de 98,3%. La comparación de los resultados de la operación 54 con los de la operación 47, indica que el bromuro de tetrabutilamonio no ha sido tan eficaz como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio para conseguir buenos niveles de conversión del 1-hexeno en la reacción de oxidación efectuada de acuerdo con la presente invención.

10

E J E M P L O XIV

Se efectuaron dos operaciones suplementarias de acuerdo con la presente invención, en las cuales se oxidó el 1-hexeno utilizando el sistema catalizador constituido por cloruro de paladio/cloruro cúprico/cloruro de sodio (5/20/100 mmoles) y 1,8 mmoles de bromuro de hexadeciltrimetilamonio como agente superficialmente activo. Estas operaciones se llevaron a cabo utilizando el frasco de Fisher-Porter de 250 ml. compatible con los aerosoles, equipado con un agitador magnético del tipo utilizado en las operaciones anteriores. En cada operación se elevó la presión en el reactor hasta 207 kPa (30 lib/pulg²) con oxígeno y se calentó a 105°C con una represurización intermitente del reactor con oxígeno hasta aproximadamente 689 kPa (110 lib/pulg²) durante el periodo de reacción de 5 horas. Las dos operaciones de este ejemplo se diferenciaban por las cantidades relativas de agua y de clorobenceno utilizadas en el sistema diluyente. La operación 47 del ejemplo XI está incluida también en la lista de resultados que se da más adelante en la Tabla IX.

30

T A B L A IX

Operación Nº	Clorobenceno ml	Agua ml	Conversion del 1-hexeno %	Selec- tiv(a) %	2-hexano- na (b) %
47	50	50	67	100	99+
55	75	25	11	100	96,7
56	25	75	72	71	99+

(a) Véase nota de pie (a) de la Tabla I.

(b) Véase nota de pie (b) de la Tabla I.

Los resultados de la Tabla IX indican que las cantidades relativas de fases acuosas y no acuosas del sistema diluyente utilizado de acuerdo con la presente invención puede tener un efecto importante sobre la conversión del reactivo hidrocarburo olefínico y puede también afectar la selectividad de la reacción de oxidación en compuestos carbonilo deseados.

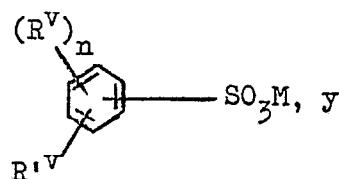
Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

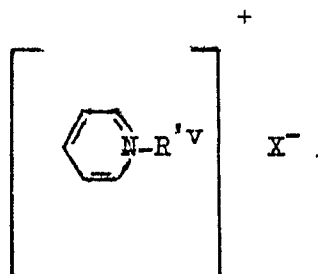
REIVINDICACIONES

1). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, caracterizado por el hecho de ponerse en contacto, en condiciones de reacción y bajo condiciones de temperatura y presión tales que la oxidación del agente reactivo olefínico pueda producirse, los siguientes componentes en un sistema de reacción:

- (a) oxígeno;
- (b) un diluyente comprendiendo al menos dos fases líquidas siendo por lo menos una fase líquida una fase acuosa;
- (c) un catalizador que consiste esencialmente en
- (1) paladio
- (2) cobre, y
- (3) un metal alcalino o un cloruro de metal alcalino-terroso; y
- (d) un agente activo superficialmente, elegido entre el grupo de:
- (1) sales cuaternarias de amonio de la fórmula general $(R^{IV})_4N^+X^-$,
- (2) alquilosulfatos de metales alcalinos, de la fórmula general R^VOSO_3M ,
- (3) sales de metales alcalinos de ácidos alcanóicos de la fórmula general $R^C CO_2M$,
- (4) sales de metales alcalinos de ácidos alcaril-sulfónicos de la fórmula general:



(5) sales 1-alquila piridinio de la fórmula general:



en la cual R''' es un radical que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la cual el número total de átomos de carbono contenidos en dicha sal cuaternaria de amonio está incluida aproximadamente entre 8 y 30; X' se elige entre el grupo que consiste en Br⁻, Cl⁻, I⁻, F⁻, R''CO₂⁻, QSO₃⁻,

BF₄⁻, HSO₄⁻, siendo Q un radical arilo o alcarilo de 6 a 10 átomos de carbono; y R'^v es un radical alquilo de 10 a 20 átomos de carbono; M es un metal alcalino; R^v es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y n es igual a 0 ó es un número entero de 2 a 4; y

(e) un reactivo hidrocarbonado olefínico.

2). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho reactivo hidrocarbonado olefínico se elige entre un grupo que comprende:

(a) compuestos olefínicos acíclicos conteniendo de 3 a 20 átomos de carbono por molécula y que tienen 1, 2 ó 3 enlaces dobles olefínicos carbono-carbono por molé-

cula, y

(b) compuestos olefínicos cíclicos que contienen de 5 a 20 átomos de carbono por molécula y que tienen 1, 2 ó 3 enlaces dobles olefínicos carbono-carbono por molécula.

3). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque la relación molar entre cobre y paladio es aproximadamente de 1:1 a 200:1;

la relación molar entre el metal alcalino o el cloruro de metal alcalino-terroso y el paladio es aproximadamente de 5:1 a 1.000:1;

la relación molar entre dicho reactivo hidrocarbonado olefínico y el paladio es aproximadamente de 5:1 a 1.000:1; la relación molar entre dicho agente activo superficialmente y el paladio es de aproximadamente de 0,01:1 a 10:1; dicho oxígeno libre se suministra mediante utilización de aire y la presión de oxígeno en el sistema de reacción está incluida en la gama de 0,14 a 17,5 kg/cm² (2 a 250 libras/pulgada²) encima de la presión autógena a la temperatura utilizada; y

dicha temperatura de reacción está incluida en la gama del orden de 20°C a 200°C aproximadamente.

4). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho diluyente comprende dos fases: una fase acuosa y otra fase orgánica,

siendo dicha fase orgánica relativamente inerte a las condiciones de oxidación utilizadas, inerte a las reacciones de tipo de hidrólisis, y presentando una solubilidad limitada en la fase acuosa.

5 5). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque dicho agente activo superficialmente está constituido por:

10 bromuro de hexadeciltrimetilamonio,
 dodecilsulfato de sodio,
 octadecanoato de sodio,
 dodecibencenosulfonato de sodio,
 bromuro de tetraheptilamonio,
15 octadecanoato de hexadeciltrimetilamonio,
 1-dodecilpiridinio para-toluenesulfonato, o
 bromuro de tetrabutilamonio.

6). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho reactivo hidrocarbonado olefínico es una olefina terminal.

7). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según la reivindicación 6), caracterizado porque dicho reactivo hidrocarbonado olefínico es 1-hexeno.

8). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbónilo, según

la reivindicación 4), caracterizado porque el mencionado diluyente orgánico es clorobenceno.

9). Procedimiento para la transformación de enlaces dobles olefínicos carbono-carbono de un agente reactivo hidrocarbonado olefínico en grupos carbonilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque el citado diluyente está constituido por una fase acuosa y una fase orgánica, siendo la fase orgánica clorobenceno, y caracterizado además porque dicho reactivo hidrocarbonado olefínico es 1-hexeno; el dicho catalizador es cloruro de paladio (II), cloruro cúprico, y cloruro de litio; y el agente activo superficialmente es bromuro de hexadecil trimetilamonio.

10). "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION DE ENLACES DOBLES OLEFÍNICOS CARBONO-CARBONO DE UN AGENTE REACTIVO HIDROCARBONADO OLEFÍNICO EN GRUPOS CARBONILO".

Todo según queda expuesto y reivindicado en la presente Memoria, que consta de cuarenta y tres hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 28 de Junio de 1.978.

P.A.

Modesto P. P.
P.P.

25

30