

307537

PATENTE DE INVENCION

Your Case 862-R.



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento de preparación de bromuros alifáticos primarios".

*Solicitante:* THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, EE.UU. de America.

Esta invención se relaciona con la preparación de bromuros alifáticos primarios de cadena larga. Mas específicamente, esta invención se relaciona con un perfeccionado procedimiento de reacción de bromuro de hidrógeno gaseoso y olefinas alfa que con-

5-



tengan de 5 a 30 átomos de carbono aproximadamente, en presencia de un iniciador de radicales libres, para formar bromuros alifáticos primarios.

5. Los bromuros alifáticos han adquirido una considerable importancia en los años recientes como materiales iniciales para la producción de muchos tipos de derivados orgánicos. Los bromuros alifáticos primarios tienen una especial demanda sobre los bromuros secundarios, debido a su incrementada estabilidad térmica. Por consiguiente, ha surgido la necesidad de un método económico de preparación de estos compuestos que pueda adaptarse fácilmente a una operación comercial en gran escala.

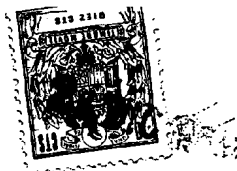
10. El mecanismo mediante el cual el bromuro de hidrógeno y los hidrocarburos alfa-olefínicos reaccionan formando bromuros primarios y secundarios ha recibido una considerable atención. La reacción se efectúa ordinariamente según la "Regla de Markownikoff", que afirma que el halógeno se fijará al átomo de carbono que lleva el menor número de átomos de hidrógeno. A esto se hace ordinariamente referencia por adición de bromuro de hidrógeno iónico o normal y tiene por resultado la preparación de bromuros alifáticos secundarios. Es sabido también que la adición de bromuro de hidrógeno a través del doble enlace puede hacerse que tenga lugar en orden inverso llevando a cabo la reacción en presencia de peróxidos. Este denominado "efecto de peróxido" permite que el átomo de halógeno se fije al átomo de carbono que lleva el mayor número de átomos de hidrógeno. Es-

15.

20.

25.

30.



- ta última reacción de adición se caracteriza a veces, o se describe en el arte, como adición anormal o de radicales libres y tiene por resultado la preparación de bromuros alifáticos primarios. Se supone también generalmente que las reacciones de adición normal y anormal tienen tendencia a competir entre sí. En cualquier caso, se forma invariablemente una mezcla de reacción que contiene una serie de formas isómeras de bromuros alifáticos. La cantidad de cada isómero presente en la mezcla de reacción depende en un grado considerable de la específica condición bajo la cual se efectúa la reacción.
- 5.
- 10.

- Se ha dejado sentir durante mucho tiempo la necesidad de un eficiente procedimiento de hidrobromación para producir bromuros alquílicos, que sea continuo, económico y fácilmente adaptado a una práctica comercial en gran escala y al mismo tiempo produzca elevados rendimientos de los productos deseados y escasas producciones de materiales indeseados.
- 15.
- 20.

- Es un objeto principal de esta invención proporcionar un procedimiento dotada de las citadas ventajas, que en sus términos mas amplios incluye la reacción de bromuro de hidrógeno gaseoso con una película turbulenta de un hidrocarburo olefínico.
- 25.

- Otro objeto es la provisión de un nuevo, rápido y económico procedimiento de preparación de bromuros alquílicos de elevada calidad, que sea útil para operaciones continuas a gran escala.
- 30.
- Estos y otras objetos de la presente inven-



ción resultarán evidentes a los expertos en la materia mediante una cuidadosa lectura de la siguiente descripción detallada.

- En líneas generales, la presente invención proporciona un procedimiento muy rápido de preparación de bromuros alifáticos primarios, que comprende la formación de una delgada película turbulenta de una materia prima alfa-olefínica mediante contacto de tales olefinas alfa con una corriente gaseosa activa de bromuro de hidrógeno capaz de impulsar y mantener a dicha película turbulenta de olefina alfa, la reacción de dichas olefinas alfa y el citado bromuro de hidrógeno, en presencia de un indicador de radicales libres y, mientras los reactivos se mezclan íntimamente en la película turbulenta, el mantenimiento de la temperatura dentro de la zona de reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, requiriendo dicha reacción solamente de 2 segundos a 8 minutos aproximadamente para completarse, y la recuperación del deseado producto de la reacción.
5.                   proporciona un procedimiento muy rápido de prepara -  
ción de bromuros alifáticos primarios, que comprende  
la formación de una delgada película turbulenta de  
una materia prima alfa-olefínica mediante contacto  
de tales olefinas alfa con una corriente gaseosa ac-  
10.                  tiva de bromuro de hidrógeno capaz de impulsar y man-  
tener a dicha película turbulenta de olefina alfa,  
la reacción de dichas olefinas alfa y el citado bro-  
muro de hidrógeno, en presencia de un indicador de  
radicales libres y, mientras los reactivos se mez-  
15.                  clan íntimamente en la película turbulenta, el man-  
tenimiento de la temperatura dentro de la zona de  
reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, re-  
quiriendo dicha reacción solamente de 2 segundos a  
8 minutos aproximadamente para completarse, y la re-  
20.                  cuperación del deseado producto de la reacción.

- Más específicamente, la invención propor-  
ciona un perfeccionado procedimiento de reacción de  
bromuro de hidrógeno y olefinas alfa que contengan  
entre 5 y 30 átomos de carbono aproximadamente, y  
preferiblemente entre 10 y 20 átomos de carbono, en  
25.                  presencia de un iniciador de radicales libres, para  
formar bromuros alifáticos primarios, que comprende  
las operaciones de tratar dichas olefinas alfa con  
ozono para formar una mezcla de reacción orgánica  
30.                  que contenga olefinas sin reaccionar y una pequeña



- cantidad de un correspondiente ozónico, proporcionar una zona de reacción tubular y sustancialmente vertical por encima de dicha mezcla de reacción orgánica, formar una delgada película turbulenta de la citada mezcla de reacción orgánica en dicha zona de reacción tubular y sustancialmente vertical mediante contacto de la citada mezcla de reacción orgánica con una corriente de gas activa de bromuro de hidrógeno capaz de impulsar y mantener a la citada mezcla de reacción orgánica como película turbulenta ascendente a través de dicha zona de reacción tubular y sustancialmente vertical, reaccionar la mencionada mezcla de reacción orgánica y la referida corriente gaseosa activa de bromuro de hidrógeno mientras los reactivos se mezclan íntimamente en la película turbulenta ascendente, hallándose presente el reactivo de bromuro de hidrógeno en la mezcla de reacción íntima en una cantidad superior a una relación estequiométrica con las olefinas alfa objeto de tratamiento, mantener la temperatura dentro de la zona de reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, requiriendo dicha reacción solamente de 2 segundos a 8 minutos aproximadamente para completarse, y recuperar la resultante mezcla de reacción de bromuro alifático primario de la parte superior de la mencionada zona de reacción sustancialmente vertical.

La manera de llevar a cabo el nuevo procedimiento y los detalles de operación se comprenderán mejor examinando las figuras 1 y 2, que ilustran versiones preferidas para la práctica de la presente



invención.

Con referencia a la figura 1, se dosifica a través de la bomba 11 una materia prima 10 de hidrocarburo alfa-olefínico conteniendo de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente y previamente tratar con ozono para formar la cantidad mas adelante indicada de iniciador de radicales libres, introduciéndola en una cámara 12, en cuyo interior se extiende un tubo de reacción vertical 13. La cámara 12 está delimitada en parte por las placas 22 y 23. La materia prima alfa-olefínica se introduce continuamente en la cámara 12 en cantidades suficientes de manera que dicha cámara 12 permanezca llena. Esto puede determinarse fácilmente mediante la tubería de purga 25 y la válvula 24, que se disponen en la parte mas elevada de la cámara 12. Desde esta cámara, una vez llenada, la olefina pasa al espacio anular 17 definido por el tubo de reacción vertical 13 y por el tubo de entrada 35 de bromuro de hidrógeno, que se proyecta en unacorta distancia en el interior de dicho tubo de reacción. El gas bromuro de hidrógeno 14, dosificado a través de la bomba 34, y del conducto de alimentación 15, se conduce a la cámara 16 y a través del tubo de entrada 35, dispuesto dentro del tubo de reacción vertical. El gas bromuro de hidrógeno es forzado a través del tubo de entrada 35 y al interior del tubo de reacción 13 con una velocidad suficiente para impulsar al reactivo alfa-olefínico verticalmente a través de la zona de reacción. La reacción entre el bromuro de hidrógeno y la olefina

307537



5. alfa, a todos los efectos prácticos, se produce inmediatamente después del contacto de los reactivos y se completa antes de que la película ascendente 18 alcance el extremo del tubo de reacción. La reacción, que es exotérmica, se controla por un medio refrigerante que circula a través de la cámara 20, que rodea toda la longitud del tubo de reacción vertical 13. A tal fin, se establece un suministro de líquido refrigerante 19, un conducto de entrada 36 y un conducto de salida 21. La mezcla de reacción sale rápidamente del extremo del tubo de reacción 13 a un separador 26 que contiene un eliminador de neblina 27. El producto de reacción se recupera a través del conducto de recuperación 28, que sale del separador 26. El bromuro de hidrógeno sin reaccionar es recuperado también y recirculado a través del conducto 29 hasta el conducto de alimentación 15 del bromuro de hidrógeno inicial.

20. La descripción de la invención anteriormente expuesta en términos de un reactor de película ascendente no pretende ser una limitación del ámbito propio de la presente invención. Los expertos en la materia podrán entrever fácilmente modificaciones a la figura 1, incluyendo películas descendentes concurrentes o a contracorriente, películas horizontalmente impulsadas, reactores de serpentines, así como otras modificaciones. Se pretende que la adecuada amplitud atribuíble a la presente invención abarque todo procedimiento que exija un contacto entre el bromuro de hidrógeno gaseoso y una delgada pelí-

25.

30.

307537



- cula turbulenta del reactivo alfa-olefínico. Sin embargo, el procedimiento de película ascendente, tal como se ilustra con mayor detalle en los ejemplos que seguidamente se indicarán, representa la versión preferida de esta invención, puesto que ofrece un producto de reacción de elevadísima calidad en un procedimiento rápido y eficientemente controlado.
5. Además, mediante el procedimiento de película ascendente aquí descrito, es posible reaccionar bromuro de hidrógeno y olefinas alfa a temperaturas superiores a las que hasta ahora han sido posibles, y obtener al mismo tiempo excelentes resultados.
- 10.

- Las olefinas que pueden tratarse de acuerdo con la presente invención son hidrocarburos alfa-olefínicos normalmente líquidos que contienen de 5 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y preferiblemente de 10 a 20 átomos de carbono. Las olefinas pueden obtenerse de cualquier fuente de suministro, incluyendo productos de cracking catalítico y térmico de petróleos, y los obtenidos por deshidrogenación del correspondiente hidrocarburo parafínico o mediante deshidratación de alcoholes. También pueden emplearse las denominadas olefinas alfa de acumulación etilénica. Estos compuestos se producen típicamente pasando etileno a un aluminio trialquílico entre 93,34 y 204,45°C aproximadamente y a presión atmosférica o superior durante un periodo comprendido aproximadamente entre varios minutos y una hora o más. Se obtienen así olefinas alfa de diversas y predeterminadas longitudes de cadena, pero son preferiblemente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307537

- 9 -



- Las que contienen de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente para su empleo en esta invención. La materia prima de olefinas alfa puede mantenerse a temperatura ambiente y no necesitan ninguna operación
5. de precalentamiento o preenfriamiento antes de ponerse en contacto con el bromuro de hidrógeno. Ejemplos de adecuadas olefinas alfa son el deceno, dodeceno, tetradeceno, exadeceno, octadeceno y eicoseno. Ordinariamente, estos compuestos se preparan como
10. mezclas mediante los procedimientos antes mencionados. Tales mezclas pueden emplearse directamente en este procedimiento. Las olefinas puras también tienen una perfecta aplicación de acuerdo con la presente invención.
15. En lo que respecta al reactivo de bromuro de hidrógeno gaseoso, no existen limitaciones especiales tales como origen, temperatura, etc. El bromuro de hidrógeno, por ejemplo, puede prepararse cuando y donde se necesite, por ejemplo mediante un
20. procedimiento de combustión de bromo bien conocido, y emplearse directamente. Pueden emplearse cualquier fuente conveniente. Como ocurre con el reactivo olefínico, no se precisa ninguna precaución especial, tal como enfriamiento o calentamiento. Puede mantenerse a temperatura ambiente y emplearse en tal
25. condición.
30. En la versión preferida de la presente invención, el bromuro de hidrógeno gaseoso deberá añadirse al sistema entre un 5 y un 20 % molar sobre la cantidad estequiométrica, siendo necesario el exceso



debido a la solubilidad del bromuro de hidrógeno en el producto de reacción de bromuro alquílico.

- Como se ha indicado anteriormente, el presente procedimiento no requiere la presencia de ningún ingrediente aparte del bromuro de hidrógeno, olefinas alfa, e iniciador de radicales libres, como mas adelante se describe. Tampoco son necesarios materiales que incluyen disolventes, gases accionadores o vehículos inertes, pero pueden hallarse presentes. El bromuro de hidrógeno, en una versión preferida de la presente invención, se pone en contacto con el reactivo olefínico con una velocidad tal que sea capaz por sí solo de proporcionar la fuerza impulsora para formar y mantener una película del reactivo olefínico. Otros ingredientes inertes, cuando se hallen presentes en el gas accionador o activo de bromuro de hidrógeno, no son necesariamente nocivos, pero en interés de la economía y simplificación de la operación, es mucho mas preferible operar exclusivamente con el gas bromuro de hidrógeno. Una consideración a señalar aquí es la de que cuando se usa gas bromuro de hidrógeno preparado según un procedimiento de combustión de bromo bien conocido, habrá también presentes pequeñas cantidades de hidrógeno y gases inertes. El uso continuo de este medio como fuente de bromuro de hidrógeno puede tener por resultado la acumulación del hidrógeno y gases inertes dentro del sistema hasta un punto en el que puedan obstaculizar la operación eficiente de aquel. En tal caso, puede resultar necesario separar estos ma-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. teriales del sistema o bien emplear la mezcla acumulada de bromuro de hidrógeno, hidrógeno y gases inertes como agente hidrobromador separado, en una unidad hidrobromadora auxiliar o secundaria. Es posible de acuerdo con esta invención emplear tales unidades hidrobromadores secundarias conjuntamente con el sistema de reacción principal aquí descrito.
10. La velocidad o ritmo del gas bromuro de hidrógeno necesaria para establecer la película turbulenta puede determinarse para cualquier conjunto deseado de condiciones y procedimientos de reacción. El requisito varía según los distintos aparatos.
15. Se ha descubierto que para el preferido sistema de reacción de película ascendente aquí descrito, el ritmo de entrada de la materia prima de bromuro de hidrógeno en el sistema deberá ser del orden de 9,072 a 49,89 Kilos por hora aproximadamente, y preferiblemente entre 11,340 y 38,555 Kilos por hora. Además de la entrada de alimentación de bromuro de hidrógeno inicial, que introduce bromuro de hidrógeno fresco en el sistema en las proporciones antes especificadas, existe una considerable cantidad de bromuro de hidrógeno sin reaccionar que se recircula dentro del sistema. Esto se indicó anteriormente en la explicación de la figura 1. La cantidad que se recircula es del orden de 0,142 a 1,133 metros cúbicos por minuto aproximadamente, y preferiblemente de 0,283 a 0,997 metros cúbicos por minuto. Esta corriente de recirculación de bromuro de hidrógeno asegura el mantenimiento de la mezcla de
- 20.
- 25.
- 30.



reacción olefínica en una película anular turbulenta. A veces es deseable circular la fracción recirculada a un compresor antes de pasarla al conducto de alimentación de materia prima inicial.

5. Si se desea, el conducto de recirculación puede omitirse por completo en la práctica de la presente invención. Sin embargo, cuando se hace esto, el ritmo de suministro de bromuro de hidrógeno fresco al sistema ha de ser suficiente en todo caso para establecer y mantener el flujo de la película turbulenta.
10. Un recipiente de reacción horizontal o ligeramente inclinado puede requerir un ajuste en la velocidad del bromuro de hidrógeno en comparación, por ejemplo, con una unidad vertical. Un procedimiento de película ascendente tal como anteriormente se describe y que representa una versión preferida del presente procedimiento requiere posiblemente la máxima velocidad, puesto que impulsa, sostiene y mantiene a la olefina a través de la zona de reacción como película anular. En una modificación en la que se emplea una película descendente de olefina en lugar de una película ascendente, el requisito de velocidad se determinará en parte según que el bromuro de hidrógeno gaseoso sea pasado concurrentemente o a contracorriente. Se obtienen los mejores resultados de la reacción cuando la película olefínica se encuentra en estado turbulento, cuyo hecho puede emplearse como guía para favorecer cualquier ritmo determinado de velocidad para el reactivo ga-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307537



seoso.

5. La figura 1 ilustra el tubo de entrada de bromuro de hidrógeno 35, centralmente dispuesto dentro de la cámara de reacción vertical 13. Pueden emplearse variaciones en esta estructura del aparato sin apartarse del espíritu de la presente invención.

10. Puede determinarse con bastante facilidad un ritmo adecuado de adición del reactivo olefínico orgánico. Dependerá en cierto modo naturalmente de la velocidad en el ritmo de adición del bromuro de hidrógeno. En lo que respecta al procedimiento de película ascendente, el ritmo de adición de la olefina puede variar entre 11,34 y 90,72 Kilos por hora aproximadamente. Un ritmo preferido de adición, que ha resultado ser especialmente adecuado para las reacciones de película ascendente aquí descritas, es de 22,68 a 68,04 Kilos por hora aproximadamente.

20. El presente procedimiento no es obstaculizado por ningún requisito crítico para llevarlo a la práctica a presión. La reacción puede efectuarse bajo presiones que oscilen entre 0 y 3,52 kilos por centímetro cuadrado y mas. Principalmente, en cuanto a la realización de un eficiente procedimiento continuo, es preferible emplear presiones de 0,35 a 1,76 kilos por centímetro cuadrado aproximadamente.

25. Aunque la temperatura de reacción, como queda dicho, puede oscilar entre -6,66 y 43,39°C aproximadamente, es preferible operar dentro de unos límites mas estrechos comprendidos entre -4,89 y

30.



37,78 °C aproximadamente.

Es también esencial para la presente invención la presencia de un iniciador de radicales libres durante la reacción entre el bromuro de hidrógeno y la materia prima de olefina alfa objeto de tratamiento. Aunque puede emplearse cualquier iniciador de radicales libres, tales como peróxidos, incluyendo por ejemplo al peróxido de hidrógeno, peróxido acético, peróxido butílico terciario, etc., es preferible emplear ozono. El ozono destinado a la reacción con el reactivo olefínico para formar el iniciador ozónico de radicales libres puede obtenerse o formarse de cualquier manera conveniente, Por ejemplo, el ozono formado por paso de oxígeno a través de un generador de ozono es satisfactoria para su empleo en el presente procedimiento.

El iniciador ozónico esencial de radicales libres puede formarse pasando ozono a la materia prima de olefina-alfa líquida que se está preparando para la adición del bromuro de hidrógeno. La temperatura de la olefina líquida durante la adición del ozono puede variar entre -12,22 y 71,11°C aproximadamente sin ningún efecto apreciable sobre la subsiguiente reacción con bromuro de hidrógeno. Se ha observado que la reacción para formar el ozónido progresa rápida y suavemente. Normalmente, todo el ozono gaseoso pasado a la olefina alfa líquida reacciona rápidamente con ella. Esta observación es demostrable por cuanto los gases superiores del oxígeno ozonizado pasado a través de una olefina no dan un en-

307537240



sayo de oxidación al burbujearse a través de una solución de yoduro potásico.

- Aunque la reacción de hidrobromación progrese cuando se emplean cantidades de ozono del orden
5. del 6% molar y superior, por ejemplo, el resultado neto es solamente el consumir unas mayores cantidades de la materia prima alfa-olefínica inicial. Por consiguiente, la cantidad mínima de formación de ozónido necesaria para catalizar la adición de
10. radicales libres es la que deberá emplearse. En consecuencia, se ha observado que cuando se añade del 0,005 al 5,0 % molar aproximadamente de ozono a la olefina, se obtienen unos resultados consistentemente buenos en la práctica de la presente invención.
15. Es preferible emplear del 0,01 al 0,6 % molar aproximadamente de ozono. Es de destacar que la olefina convertida en ozónido se pierde esencialmente en el deseado producto de reacción de monobromuro alquílico, lo cual subraya el hecho de que deben formarse
20. los mínimos porcentajes molares posibles de ozónido que sean suficientes para catalizar la reacción de adición de bromuro de hidrógeno.

- La siguiente explicación ilustra la formación de un iniciador ozónido in situ en la corriente de reacción. Se dispone también de un excelente método alternativo. El iniciador ozónico puede prepararse introduciendo la cantidad requerida de ozono en una corriente auxiliar de una materia prima alfa-olefínica para formar el ozónido y alimentar luego
25. la corriente auxiliar que contiene el iniciador ozó-
- 30.



- nido en la masa de materia prima olefínica a hidrobromar. La principal consideración a tener en cuenta es la de que el iniciador ozónico es esencial para la reacción de radicales libres. Es menos importante el que el ozónido se forme in situ en la cantidad total de la materia prima alfa-olefínica o que se preforme separadamente en una corriente auxiliar de olefina y se introduzca luego en la zona de reacción de hidrobromación. Además, es posible almacenar los ozónidos u olefinas que contengan cantidades efectivas del iniciador ozónido en recipientes metálicos durante prolongados periodos sin ninguna reducción aparente en la actividad de los radicales libres.
5. 10. 15. 20. 25.

La necesaria dimensión o grosor de la película de reacción turbulenta puede posiblemente definirse mejor en términos operativos. Una película que sea demasiado gruesa o no suficientemente turbulenta puede no permitir la mezcla íntima de los reactivos que se necesita para obtener una reacción óptima. En cualquier caso, es evidente que un experto en la materia, ilustrado por las enseñanzas de la presente invención, podrá ajustar fácilmente el flujo de reactivos de materia prima, así como las condiciones de la reacción, para obtener los mejores resultados posibles.

Como se ha indicado anteriormente, la dimensión efectiva de la película ascendente será principalmente función de los ritmos y velocidades con que se introduzcan los reactivos en el sistema. Para los ritmos aquí indicados, se ha determinado que

30.



para obtener los mejores resultados el grosor de la película deberá estar comprendido entre 0,0254 y 0,508 milímetros aproximadamente. Se obtienen resultados óptimos con películas de reacción que oscilen entre 0,127 y 0,254 Milímetros.

- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.
- Existe una enseñanza implícita en el arte anterior en el sentido de que las reacciones de hidrobromación han de efectuarse a bajas temperaturas para la obtención de los mejores resultados, incluso tan bajas como de  $-56,67$  a  $-73,33^{\circ}\text{C}$ . Respecto a la relación entre primario y secundario, existe la creencia de que un incremento en las temperaturas de reacción, por ejemplo superior a  $10^{\circ}\text{C}$ , favorece la formación predominante del isómero bromuro secundario menos deseable. Como resultado, no se ha observado anteriormente nunca un procedimiento continuo, eficiente, rápido y comercialmente factible de hidrobromación, debido al gasto de realización de la reacción bajo escasas temperaturas rígidamente controladas. Se ha descubierto ahora sorprendentemente que esta creencia anteriormente mantenida no es necesariamente correcta y que realizando la reacción de acuerdo con el presente procedimiento es posible reducir o eliminar las costosas unidades de refrigeración. Además, se ha descubierto que esto puede hacerse sin ningún sacrificio sustancial de la calidad del producto de la reacción con relación a los procedimientos anteriormente empleados. Así, esta invención es mucho más flexible y eficiente que los procedimientos del arte anterior, puesto que la reacción puede



5. controlarse empleando un refrigerante a una temperatura que llegue hasta 26,66 a 32,23°C, por ejemplo temperaturas ambientes. La evidencia experimental seguidamente presentada substancia este descubrimiento. Con referencia a la figura 1, el refrigerante 19 puede conectarse a cualquier fuente adecuada de agua, por ejemplo agua del grifo o agua de torre refrigerante.

10. Como se ha mencionado anteriormente, la reacción del bromuro de hidrógeno con la olefina casi inmediatamente después del contacto de los dos reactivos en presencia del iniciador de radicales libres. Se obtienen consistentemente unos niveles de completamiento superiores al 99% con un tiempo de reacción de unos 2 segundos bajo controladas condiciones de reacción. Bajo condiciones menos vigorosas y con aparatos modificados, el procedimiento puede ajustarse para que dura varios minutos, por ejemplo 8 minutos. Sin embargo, bajo condiciones óptimas es preferible realizar la reacción de adición durante 20. un periodo comprendido entre unos 2 segundos y 4 minutos aproximadamente.

25. Un método adaptable particularmente comercial de realización del presente procedimiento se ilustra en la figura 2. Esta figura es una vista en sección horizontal de un aparato modificado algo respecto al ilustrado en la figura 1. Mientras que esta última figura muestra una sola cámara de reacción vertical 13, la figura 2 es una ilustración de una 30. unidad ampliada que comprende 5 tubos de reacción



- verticales 13 de película ascendente. Es este tipo de unidad ampliada, consistente en una serie de zonas de reacción, el que se empleó en los ejemplos que mas adelante se describen. Los números identificadores de la figura 2 son idénticos a los empleados para los correspondientes elementos de la figura 1. En la figura 2, la olefina penetra a través del tubo de entrada 38 en la cámara de la materia prima, desde la que pasa la olefina a la base de 5 tubos de reacción verticales 13. El reactivo de gas bromuro de hidrógeno penetra a través del tubo de entrada 15 en un colector circular 40, que conecta y dirige el gas a través de 5 tuberías ramificadas de alimentación 41 hasta los tubos de entrada verticales 35. Como anteriormente se describe, el gas bromuro de hidrógeno que pasa ascendentemente a través del tubo 35 establece y mantiene a la alfa-olefina en forma de película ascendente 18, uniformemente a través de cada uno de los tubos de reacción verticales.
5. La cámara refrigerante 20 rodea a la serie de 5 tubos de reacción. El producto de la reacción se recupera de las partes superiores de cada uno de los 5 tubos de reacción y el bromuro de hidrógeno sin reaccionar es recogido y recirculado al tubo de entrada 15.
10. Se efectuaron muchas pruebas para demostrar los efectos de las variables del procedimiento sobre los porcentajes de distribución y conversión del producto dentro de los amplios términos de la presente invención. Se consideraron diversas variables: Rit-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- mo. de la olefina, de 22,68 a 58,97 kilos por hora;  
ritmo del bromuro de hidrógeno, de 16,608 a 33,112  
kilos por hora; concentración del iniciador de radie-  
cales libres, de 0,04 a 0,3 % molar de ozónido ole-  
fínico; presión, de 0,49 a 0,84 kilos/centímetro cua-  
drado; temperatura del refrigerante, de -1,11 a 26,66  
°C. De los diversos parámetros del procedimiento, la  
temperatura del refrigerante resultó tener el máximo  
efecto significativo sobre la distribución del pro-  
ducto y los porcentajes de conversión.

- En los siguientes ejemplos se emplearon las  
operaciones del procedimiento anteriormente descri-  
tas y el aparato ilustrado en la figura 2. El diá-  
metro interno de las zonas o tubos de reacción ver-  
ticales 13 era de 12,70 milímetros y tenían 3,658  
metros de longitud. El conducto 29 de recirculación  
de bromuro de hidrógeno se modificó de manera que  
incluyese un accesorio de seguridad que, aunque no  
esencial para la satisfactoria práctica de la inven-  
ción, se consideró como una deseable precaución de  
seguridad en una operación continua. La mezcla de  
reacción que pasa a través del sistema y que procede  
de la zona de reacción llega a un eliminador de nebli-  
na 27 del tipo de malla, causando la acumulación del  
producto en la cámara 26 y su recuperación a través  
del conducto 28. El bromuro de hidrógeno sin reaccio-  
nar sale a través del conducto 29 y pasa al recipien-  
te 30, donde el gas es dirigido por un deflector 31  
al conducto 32, pasando de nuevo al conducto de ali-  
mentación inicial 15. Si por casualidad cualquier por-



5. ción del producto de reacción pasase también a través del eliminador de neblina 27 y el conducto 29; el recipiente 30, se halla diseñado también para incluir un recipiente de captación en su base, donde queda atrapado el producto. Cuando se recoge una cantidad excesiva, es accionada una alarma 37 y el sistema se detiene automáticamente.

10. Un exámen de la tabla I evidencia rápidamente los excelentes resultados obtenidos mediante la presente invención. En cada ejemplo realizado se obtuvieron unos porcentajes de conversión superiores al 99,5 %. En cada ejemplo, se completó la reacción en un tiempo muy corto, es decir unos segundos. La flexibilidad y ventajas económicas de la presente invención puede apreciarse por las excelentes relaciones de bromuro primario a bromuro secundario en los productos de reacción. Incluso en las pruebas en las que la temperatura del refrigerante llegó hasta 60 a 80°C, la relación de bromuros primarios a secundarios fué excelente.

15.

20.



Ritmo de olefina, Kilos/hora	Ritmo de bromuro hidrógeno Kilos/hora	Presión Kg/cm <sup>2</sup>	% conversión (a)	Distribución producto bromuro primario/ bromuro secundario.	% bromuro primario (base 100 % alfa-olefina).
22,68	14,968	0,98	99,5	34/1	97,0
45,36	25,401	0,98	99,5	32/1	96,9
45,36	25,401	0,49	99,6	30/1	96,8
45,36	25,855	0,98	99,6	30/1	96,8
45,36	24,947	0,77	99,6	29/1	96,6
45,36	25,401	0,70	99,7	26/1	96,3
45,36	24,494	0,77	99,7	25/1	96,2
58,97	33,112	0,77	99,7	25/1	96,2
45,36	24,494	0,49	99,8	23/1	95,8
45,36	18,597	0,77	99,7	22/1	95,7
22,68	13,608	0,49	99,8	22/1	95,7
22,68	14,061	0,98	99,8	22/1	95,7
45,36	24,947	0,98	99,7	22/1	95,7

o por mol de olefina calculado a partir de una determinación standard

ularmente las superiores a C<sub>16</sub>, no es posible obtener tal producto de sin emplear un disolvente, puesto que los bromuros alquílicos

ica: C<sub>16</sub>, 42,5%; C<sub>18</sub>, 29,3 %; C<sub>20</sub>, 25,0 %; C<sub>22</sub>, 3,2 %.

ica: C<sub>10</sub>, 0,3 %; C<sub>12</sub>, 65,2 %; C<sub>14</sub>, 24,8% ; C<sub>16</sub>, 9,5 %; C<sub>18</sub>, 0,2 %.

ica: C<sub>10</sub>, 0,2 %; C<sub>12</sub>, 65,6 %; C<sub>14</sub>, 24,3 %; C<sub>16</sub>, 9,8 %; C<sub>18</sub>, 0,1 %.

307537

- 22 -

T A B L A I

Composición materia pri- ma alfa-ole- fina,	Peso mo- lecular medio	Concentración iniciador ra- dicales libres, % molar ozó- nico.	Temperatura refrigeran- te °C.
1. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,3	1,11
2. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,2	1,11
3. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,2	1,11
4. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,3	1,11
5. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,25	4,45
6. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>d</sup>	0,04	15,55
7. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,25	18,33
8. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>d</sup>	0,2	21,11
9. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,3	26,66
10. C <sub>16</sub> -C <sub>20</sub>	246 <sup>b</sup>	0,2	26,66
11. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,3	26,66
12. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,3	26,66
13. C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	178 <sup>c</sup>	0,2	26,66

(a) Conversión determinada por moles de bromuro alquílico de Valor de Yodo y cromatografía en fase vapor.

(b) Con olefinas de elevado peso molecular medio, partici- elevada calidad en un reactor de tipo convencional solidifican aproximadamente a 21,21°C.  
Distribución fraccional de materia prima alfa-olefina

(c) Distribución fraccional de materia prima alfa-olefina

(d) Distribución fraccional de materia prima alfa-olefina



- Una comparación directa entre los productos de reacción preparados de acuerdo con (1) el presente procedimiento de reacción de película, (2) un procedimiento de contramezclado continuo en dos etapas, y (3) un procedimiento de semi-cargas a escala de laboratorio, revela impresionantemente los inesperados aspectos favorables de la presente invención.
- Las cifras indicadas en la tabla II para el procedimiento de película asciende son promedios obtenidos de 16 determinaciones. Las temperaturas indicadas de  $-1,11$  y  $26,66^{\circ}\text{C}$  son del refrigerante que rodea a la cámara de reacción tubular vertical. Las temperaturas de reacción se mantienen así sustancialmente al mismo nivel que la temperatura del refrigerante. Las mediciones indican que la temperatura de reacción es del mismo orden que las temperaturas del refrigerante. Los procedimientos de contramezclado continuo en dos etapas comprendieron 2 sistemas de recirculación en los que se recirculó una fracción de una mezcla de reacción de nuevo a través del recipiente de reacción. Las temperaturas del refrigerante empleado en un cambiador térmico a través del cual se pasaron las fracciones recirculadas, fueron de  $-6,66$ ,  $4,45$  y  $10^{\circ}\text{C}$ . Estas temperaturas inferiores requirieron el empleo de un extenso y costoso aparato de refrigeración para suministrar la solución refrigerante de salmuera necesaria para controlar la reacción. Los resultados indicados en la tabla II para los Procedimientos por Cargas a Escala de Laboratorio se obtuvieron a temperaturas de reacción
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de  $-1,11$  y  $32,22^{\circ}\text{C}$ . En estas últimas pruebas, la mezcla de alfa-olefina ozonada se colocó en un recipiente de reacción y se burbujó a través de aquella bromuro de hidrógeno gaseoso. Cualquier bromuro de hidrógeno sin reaccionar pasó a través de la mezcla de reacción y fué expulsado por una caperuza de ventilación. Las pruebas por carga fueron simulaciones de muchas reacciones del arte anterior entre hidrocarburo olefínico y bromuro de hidrógeno.

5. Por los resultados indicados seguidamente en la tabla II, es evidente que el presente procedimiento representa un neto avance en el arte de hidrobromación de alfa-olefinas, especialmente las que contienen de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

10.

15.

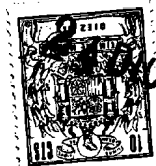
T A B L A II

Procedimiento de reacción	% de conversión	Distribución del producto: bromuro primario/bromuro secundario.
1. Formación de película ascendente según ejemplos precedentes; temperatura del refrigerante, $-1,11^{\circ}\text{C}$ .	99,6	31/1
2. Formación de película ascendente; temperatura del refrigerante, $26,66^{\circ}\text{C}$	99,8	22/1
3. Procedimiento de contramezclado continuo en dos etapas.		
Temperatura del refrigerante, $-6,66^{\circ}\text{C}$	99,6	20/1
Temperatura del refrigerante, $4,45^{\circ}\text{C}$	99,7	16/1
Temperatura del refrigerante, $10^{\circ}\text{C}$	99,7	11/1



- 4. Procedimiento por cargas a escala de laboratorio -1,11°C 99,6 22/1
- 5. Procedimiento por cargas a escala de laboratorio 32,22°C 99,6 8,4/1

Una gran ventaja evidente en la tabla II ..  
es la de que se ha hecho posible ahora un procedimien- ..  
to sencillo, continuo y eficiente de conversión de ..  
elefinas elifáticas, preferiblemente de cadena lar- ..  
ga, a bromuros alquílicos primarios, que puede prac- ..  
ticarse sin necesidad de una gran inversión de capi- ..  
tal para aparatos de refrigeración. Además, esto se ..  
ha hecho posible de acuerdo con la presente invención ..  
sin sacrificar la calidad del producto de reacción, ..  
Deberá observarse en la tabla II, por ejemplo, que ..  
las reacciones de películas ascendentes llevadas a ..  
cabo con una temperatura de refrigerante de 26,66°C ..  
tienen un nivel de conversión ligeramente superior ..  
al de otros procedimientos realizados a inferiores ..  
temperaturas. Sin embargo, mas significativa y sorpren- ..  
dente es la columna derecha de la tabla II. Esta mues- ..  
tra el inesperado resultado de que la relación de ..  
primario a secundario de un producto de reacción pre- ..  
parado de acuerdo con la presente invención (prueba ..  
a 25,66°C) es comparable a las relaciones de prima- ..  
rio a secundario en reacciones similares efectuadas ..  
a temperaturas mucho mas bajas. Esto era totalmente ..  
inesperado. El hecho de que tal procedimiento es po- ..  
sible no se ha conocido antes de esta invención. Los ..  
ahorros económicos acoplados a un producto de eleva-



1964

- da calidad constituyen un logro muy considerable. A modo de marcado contraste, la tabla II muestra también que las pruebas por cargas a escala de laboratorio realizadas a 32,22°C tuvieron por resultado un producto muy inferior en lo que respecta a la relación entre bromuro primario y bromuro secundario. La reconocida preferencia del arte por los bromuros alifáticos primarios sobre los bromuros alifáticos secundarios es bien conocida.
- 5.
10. La anterior descripción de la invención se ha presentado ofreciendo ciertas versiones practicas y preferidas. No se pretende limitar esta invención en tal sentido, puesto que resultarán evidentes para los expertos en la materia variaciones y modificaciones de la misma, entrando todas ellas en el espíritu y ámbito de la invención.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la Práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos con fecha 26 de diciembre de 1963 nº 333.425, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de pre-
- 20.
- 25.
- 30.



DIC 1936

paración de bromuros alifáticos primarios, caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de bromuros alifáticos primarios, por reacción de bromuro de hidrógeno y alfa-olefinas que contengan de 5 a 30 átomos de carbono aproximadamente, en presencia de un iniciador de radicales libres, caracterizado porque comprende las operaciones de formar una delgada película turbulenta de dicha alfa-olefina mediante contacto de la misma con una corriente de gas accionadora de bromuro de hidrógeno; reaccionar la citada alfa-olefina y el mencionado bromuro de hidrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, mientras se mezclan íntimamente los reactivos en la película turbulenta; mantener la temperatura dentro de la zona de reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, cuya reacción requiere solamente de 2 segundos a 8 minutos aproximadamente para completarse; y recuperar el deseado producto de reacción.
- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque comprende las operaciones de hacer reaccionar dichas alfa-olefinas con ozono para formar una mezcla de reacción orgánica que contenga olefina sin reaccionar y una pequeña cantidad de un correspondiente ozónido; formar una delgada película turbulenta de dicha mezcla de reacción orgánica mediante contacto de la citada mezcla de reacción orgánica con una corriente gaseosa accionadora de bromuro de hidrógeno dotada de una velocidad suficiente para constituir la única fuerza propulsora y



5. mantener a la citada mezcla de reacción orgánica como película turbulenta; reaccionar dicha mezcla de reacción orgánica y la citada corriente gaseosa accionadora de bromuro de hidrógeno mientras los reactivos son íntimamente mezclados en la película turbulenta; mantener la temperatura dentro de la zona de reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, requiriendo dicha reacción solamente de 2 segundos a 8 minutos aproximadamente para completarse; y recuperar el deseado producto de reacción.
- 10.
- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque comprende las operaciones de reaccionar dicha alfa-olefina con ozono para formar una mezcla de reacción orgánica que contenga olefina sin reaccionar y una pequeña cantidad de un correspondiente ozónido; proporcionar una zona de reacción tubular sustancialmente vertical por encima de la citada mezcla de reacción orgánica; formar una delgada película turbulenta de dicha mezcla de reacción orgánica en la citada zona de reacción tubular sustancialmente vertical mediante contacto de la referida mezcla de reacción orgánica con una corriente gaseosa accionadora de bromuro de hidrógeno dotada de una velocidad suficiente para constituir la única fuerza propulsora y mantener a la mencionada mezcla de reacción orgánica como película ascendente turbulenta a través de dicha zona de reacción tubular sustancialmente vertical; reaccionar la citada mezcla de reacción orgánica y dicha corriente gaseosa accionadora de bromuro de hidrógeno mientras
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307537<sup>2</sup>



- los reactivos son íntimamente mezclados en la película ascendente turbulenta, hallándose presente el reactivo de bromuro de hidrógeno en la mezcla de reacción íntima en una cantidad superior a una relación estequiométrica con la alfa-olefina objeto de tratamiento; mantener la temperatura dentro de la zona de reacción entre  $-6,66$  y  $48,89^{\circ}\text{C}$  aproximadamente; requiriendo dicha reacción solamente de 2 segundos a 8 minutos aproximadamente para completarse; y recuperar la resultante mezcla de bromuro alifático primario de la parte superior de dicha zona de reacción sustancialmente vertical.
5. 10.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque incluye la operación de separar el exceso de bromuro de hidrógeno sin reaccionar de la mezcla de reacción de bromuro alifático primario y recircularlo de nuevo a la corriente de alimentación inicial de bromuro de hidrógeno.

15.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo durante un periodo de 2 segundos a 4 minutos aproximadamente.

20.

6<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación de bromuros alifáticos primarios; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

25.

Y esta memoria consta de treinta hojas es-

307537



critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 DIC 1964

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

307 537

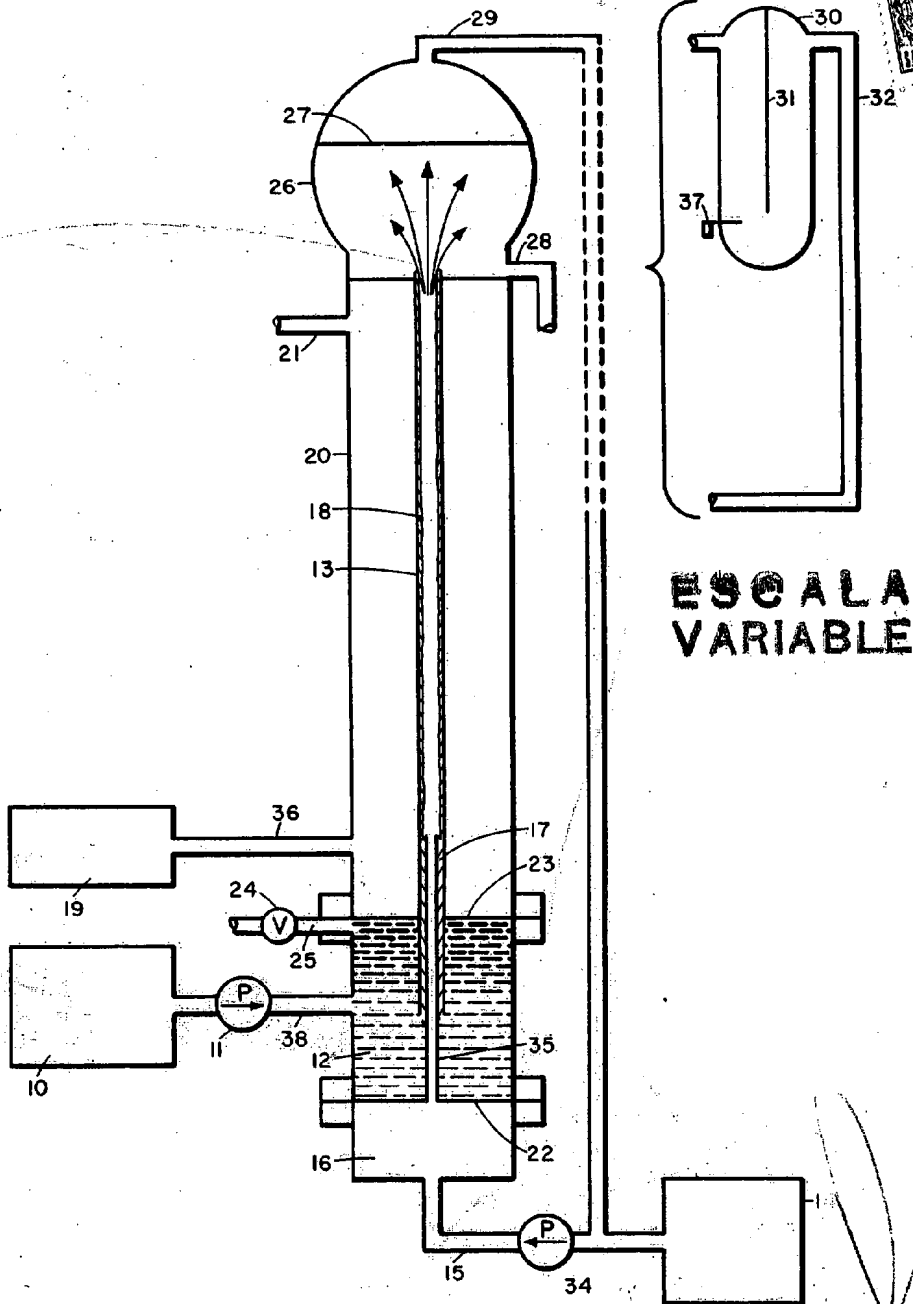


Fig. 1

24 DIC 1952

Madrid

D. GOMEZ ACERO Y PODEU

307 537



ESCALA  
VARIABLE

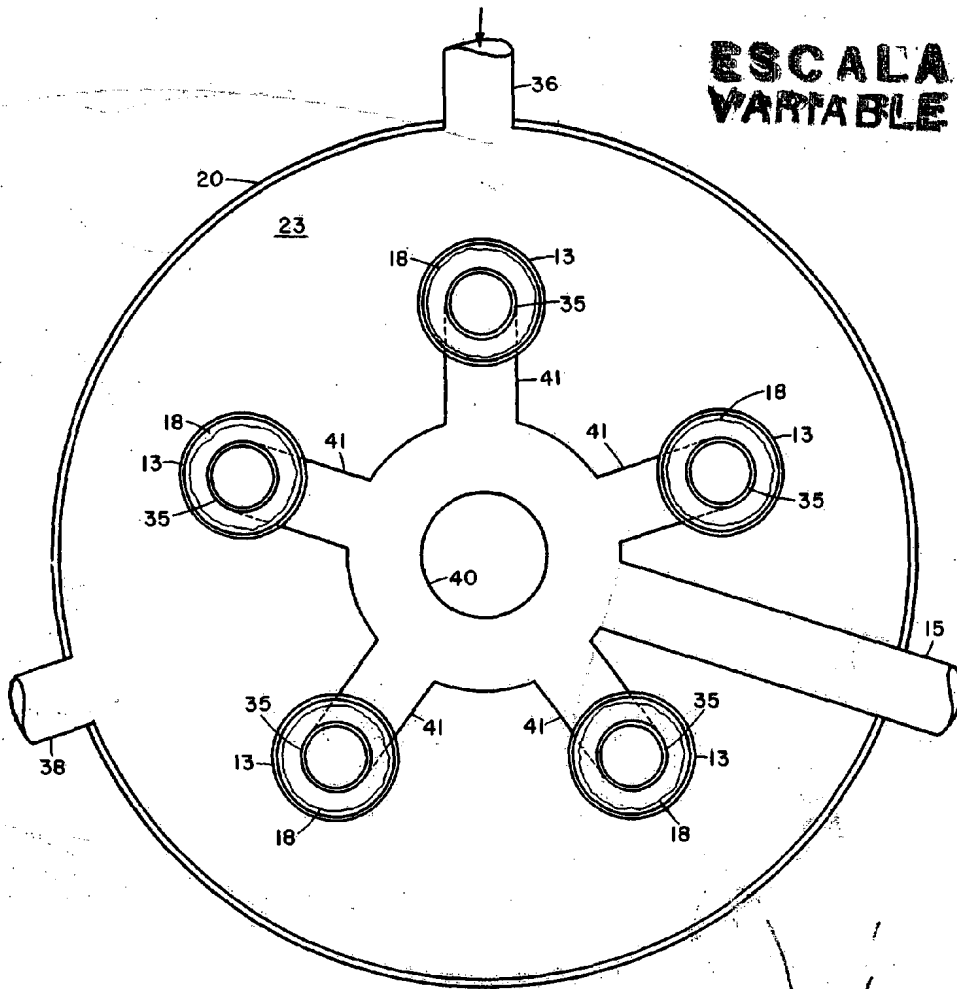


Fig. 2

24 DIC 1964

~~MANA~~  
J. GONZALEZ ALONSO Y CIA.  
S.A.