



PATENTE DE INVENCION

Your Case 863-R.

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento continuo de prepara-  
ción de bromuros alquílicos".

307538

=.=.=.=.=

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

=.=.=.=.=

Esta invención se relaciona con la prepara-  
ción de monobromuros alquílicos mediante la adición  
anti-Markownikoff o de radicales libres de bromuro de  
hidrógeno a hidrocarburos olefínicos. Más especialmen-  
5. te, la invención proporciona un procedimiento de hi-



drobromación en fases múltiples que comprende una reacción entre una alfa-olefina y bromuro de hidrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, que favorece o cataliza la reacción.

5. Los bromuros alquílicos han adquirido una considerable importancia en los años recientes como materiales iniciales para la producción de muchos tipos de derivados orgánicos. Por ejemplo, los bromuros alquílicos son útiles intermedios en la preparación de alcoholes grasos mediante hidrólisis del bromuro de alquilo con lejía. Asimismo, los bromuros alquílicos pueden reaccionarse con cianuro sódico para producir un nitrilo que puede reaccionarse con ácido sulfúrico para formar un iminosulfato que a su vez puede hidrolizarse para producir un tipo de surfactante amida grasa. Varios óxidos aminos útiles como compuestos detergentes se preparan oxidando el producto de reacción formado mediante la reacción de bromuros alquílicos como una amina secundaria tal como dimetilamina.
- 10.
- 15.
- 20.

- La adición de haluros de hidrógeno a hidrocarburos insaturados es una reacción bien conocida. Markownikoff afirmaba en 1870 que si se trata una olefina asimétrica con haluro de hidrógeno, la adición ocurrirá en el doble enlace de carbono-carbono y que el hidrógeno se fijará al átomo de carbono que tiene el mayor número de átomos de hidrógeno y el haluro se fijará al átomo de carbono que lleva el menor número de átomos de hidrógeno. Este modo de adición se denomina adición "normal" o de Markownikoff para distin-
- 25.
- 30.

307538



- 3 -

5. guirla de la adición anormal, anti-Markownikoff o de radicales libres en la que el átomo de haluro se fijará al átomo de carbono que lleve el mayor número de átomos de hidrógeno. La presente invención corresponde al último tipo citado de procedimiento de hidrobromación, que emplea un sistema de radicales libres.

10. Se conocen varios métodos de control de la dirección en que procede una reacción de hidrohalogenación. Por ejemplo, se ha propuesto efectuar una reacción de hidrohalogenación anti-Markownikoff en presencia de varios promotores de radicales libres tales como peróxidos, por ejemplo peróxido de hidrógeno, peróxido acético, ascaridol y similares, así como compuestos que tienden a formar peróxidos al ponerse en contacto con compuestos insaturados tales como oxígeno, aire u ozono. Es sabido también que pueden utilizarse radiaciones ultravioletas para favorecer o catalizar la adición anormal de bromuro de hidrógeno, por ejemplo, a compuestos orgánicos insaturados.

15. El uso de peróxido para favorecer la adición anti-Markownikoff tiene por resultado en muchos casos una reacción relativamente lenta e inselectiva. Además, los peróxidos son catalizadores de polimerización conocidos para un gran número de hidrocarburos insaturados y por consiguiente han de utilizarse con un considerable cuidado. El uso de luz ultravioleta para favorecer la adición "anormal" presenta también varios inconvenientes serios, en el sentido de que requiere el empleo de un costoso equipo de cuarzo y de gases extra

20.

25.

30.



madamente sensible a la formación de películas sobre la ventana de cuarzo. El uso del propio oxígeno para favorecer la adición anti-Markownikoff tiene también por resultado un ritmo de reacción comparativamente lento.

5.

En consecuencia, un objeto general de esta invención es la provisión de un perfeccionado procedimiento de preparación de productos de bromuro alquílico mediante la adición de bromuro de hidrógeno a hidrocarburos alifáticos insaturados empleando un catalizador de radicales libres, cuyo procedimiento está exento de las desventajas asociadas a los métodos del arte anterior.

10.

Otro objeto es la provisión de un procedimiento de hidrobromación rápido y continuo, de fases múltiples, para la preparación de bromuros alquílicos y especialmente de bromuros alquílicos primarios de mejorada calidad, especialmente en lo que respecta a las características cromáticas y de estabilidad.

15.

Otro objeto es la provisión de un procedimiento de hidrobromación rápido y continuo para preparar bromuros alquílicos de color y estabilidad perfeccionados mediante la adición de radicales libres de bromuro de hidrógeno a alfa-olefinas que tengan por lo menos 3 átomos de carbono, cuyo procedimiento comprende las operaciones de (a) reaccionar en una primera zona de reacción dichas alfa-olefinas con menos de una cantidad estequiométrica de bromuro de hidrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres para causar la parcial conversión de dichas alfa-

25.

30.

307538



- 5 -

- olefinas a bromuros alquílicos, y (b) reaccionar en una subsiguiente zona de reacción el citado producto de reacción parcialmente convertido con una adición exceso de bromuro de hidrógeno para completar la reacción de conversión.
- 5.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes con la siguiente descripción y explicación de aquélla.

- La figura 1 es una ilustración esquemática de operaciones que muestra las diversas fases u operaciones del procedimiento, incluyendo la zona de reacción para el contacto del iniciador de radicales libres, preferiblemente ozono, con la materia prima alfa-olefínica objeto de hidrobromación; un primer sistema de recirculación de baños dominantes (zona de reacción A) en el que se mezcla bromuro de hidrógeno con la mezcla de iniciador de radicales libres-olefina y una porción de esta mezcla de reacción se recircula a través de un cambiador de calor; un segundo sistema de recirculación de baños dominantes (zona de reacción B) que comprende una adicional fuente de bromuro de hidrógeno, un cambiador de calor y medios de recirculación; y una zona de purificación para los bromuros alquílicos, seguida de recuperación del producto final deseado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se ha descubierto de acuerdo con la presente invención la posibilidad de preparar un producto de reacción de bromuro alquílico de perfeccionada calidad efectuando una reacción de hidrobromación anti-markownikoff en una serie de operaciones. Examinando breve-
- 30.



mente la lámina de operaciones de la figura 1, puede obtenerse una visión global de la presente invención.

- La materia prima alfa-olefínica 10, anteriormente descrita, que ha de hidrobromarse, se pone en contacto, preferiblemente de modo contínuo, con una cantidad predeterminada de un iniciador de radicales libres, preferiblemente ozono 11, en una zona de reacción 12. Esto tiene por resultado la formación de una mezcla de reacción que contiene materia prima olefínica y una pequeña cantidad de un ozónido correspondiente a la materia prima olefínica inicial. Esta mezcla de reacción pasa a una zona de reacción 14, a la que se añade bromuro de hidrógeno 13 en una cantidad inferior a la cantidad estequiométrica requerida para convertir todo el material inicial alfa-olefínico. La solución de reacción del bromuro alquílico parcialmente convertido pasa a un cambiador de calor 15 y desde éste se divide la mezcla en dos fracciones, una primera fracción 22 que es recirculada a través de la zona de reacción 14, junto con el material inicial olefínico y el ozónido, y una segunda fracción que pasa a una segunda zona de reacción 17. A esta segunda fracción, que comprende bromuros alquílicos, alfa-olefinas sin reaccionar y una pequeña cantidad de un ozónido, se agrega una cantidad adicional de bromuro de hidrógeno 16, que es adecuada para completar la conversión de las alfa-olefinas a bromuros alquílicos. La mezcla de reacción, al salir de la zona de reacción 17, pasa a través del cambiador de calor 18, donde la corriente de reacción se divide en dos fracciones, una 23 a

307538



- 7 -

recircular a la zona de reacción 17, y una segunda que pasa a través de una zona de purificación 19.

En la zona de purificación 19, se añade agua 20 para separar cualquier bromuro de hidrógeno disuelto. El producto de reacción de bromuro alquílico purificado 21, que es predominantemente bromuro primario, puede recogerse y almacenarse o utilizarse directamente desde esta etapa.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El diagrama de operaciones es ilustrativo de la presente invención a la que describe como procedimiento de operaciones múltiples de hidrobromación de alfa-olefinas, comprendiendo una serie de operaciones de reacción del tipo de recirculación de baños dominantes. A los efectos de esta invención, un sistema de recirculación de baños dominantes consta de un recipiente de reacción, un cambiador de calor, una bomba y un ciclo de recirculación. Aunque se ilustran en la figura 1 dos de tales unidades o sistemas, pueden emplearse si se desea unidades adicionales en sucesión. Además, la zona de reacción 2ª o final, cuando se usan más de dos, puede ser un reactor de acabado del tipo de contramezclado ordinario, efectuándose un adecuado mezclado por medios que no sean precisamente un sistema de recirculación de baños dominantes, tales como medios agitadores convencionales.

Aunque pueden emplearse satisfactoriamente otras unidades de reacción diseñadas de manera que favorezcan eficientemente la transferencia de calor y masa en la práctica del procedimiento de esta invención, los sistemas de recirculación de baños do-



- minantes, debido a que combinan un volumen de equipo con una adecuada capacidad de separación de calor, constituyen el tipo más adecuado para la presente reacción de hidrobromación. Como la reacción
5. básica entre olefina bromuro de hidrógeno es muy exotérmica, una adecuada capacidad de separación de calor representa una consideración importante. Esta se consigue excepcionalmente bien mediante un sistema de recirculación de baños dominantes.
10. El presente procedimiento de operaciones múltiples ofrece un contraste con un procedimiento de operación simple, en el que se reacciona un material olefínico inicial con una cantidad estequiométrica de bromuro de hidrógeno en presencia de un
15. iniciador de radicales libres. El producto de reacción bromuro-alquílico obtenido de un procedimiento de operación simple bajo condiciones ordinarias es de una calidad inferior. Por ejemplo, un producto de
20. reacción de operación simple varía en cuanto a color entre pardo claro y pardo oscuro e incluso negro. Tales impurezas cromáticas pueden prohibir el uso de tales bromuros alquílicos como intermedios para producir surfactantes detergentes, por ejemplo, o bien pueden dar lugar a complejos y costosos procedimientos
25. de purificación. Frecuentemente ocurre que los conocidos métodos de decoloración son insatisfactorios para purificar adecuadamente el producto final.
30. Una ventaja muy importante de la presente reacción de hidrobromación en operaciones múltiples es la perfeccionada estabilidad del producto de reac-

307538



- 9 -

2.016.1054

- ción bromuro alquílico. Un material de reacción de bromuro alquílico, producido por una reacción de hidrobromación completada en una sola operación bajo condiciones conocidas, se descompone con mayor facilidad que un producto de reacción de bromuro alquílico preparado de acuerdo con la presente invención.
5. La ventaja en cuanto a estabilidad de los productos preparados de acuerdo con esta invención resulta evidente cuando se hace una comparación entre muestras representativas de procedimientos de reacción de una y dos operaciones cuando tales muestras se emplean como intermedios en reacciones orgánicas. Por ejemplo, las reacciones de aminación que implican bromuros alquílicos y aminas dialquílicas, por ejemplo amina dimetílica, requieren temperaturas superiores a 148,64°C, así como tiempos de reacción relativamente prolongados.
10. Un producto de reacción bromuro alquílico preparado de acuerdo con el procedimiento de esta invención puede resistir tales vigorosas condiciones de reacción sin la regeneración de cantidades excesivas de compuestos olefínicos, incluyendo alfa-olefinas y olefinas internas. También se hallan implicadas unas elevadas temperaturas en otras reacciones que emplean bromuros alquílicos como reactivos, tales como nitrilación a
15. nitrilos alquílicos, que requieren aproximadamente una hora a 135°C, y la hidrólisis a alcoholes, que requiere aproximadamente media hora a 176,70°C. Más adelante se ofrecen ejemplos que demuestran las perfeccionadas características de estabilidad de los
20. bromuros alquílicos preparados mediante la presente
- 25.
- 30.

307538



- 10 -

- invención. Se obtienen excelentes resultados, mediante el presente procedimiento por ejemplo, cuando se emplean alfa-olefinas denominadas "craqueadas". La presente invención se emplea preferiblemente con
5. alfa-olefinas de acumulación etilénica que contiene de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente. La fuente de alfa-olefinas a utilizar en la presente invención no es crítica. Las alfa-olefinas que contienen una pequeña cantidad de ramificación vinilidénica representan una preferida materia prima para
10. hidrobromación mediante la presente invención. Ejemplos de adecuados compuestos alfa-olefínicos, para su empleo en esta invención, son el 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-exadeceno, 1-octadeceno y
15. 1-eicosano. Pueden emplearse mezclas de tales olefinas en la presente invención, así como compuestos olefínicos puros.

- Las olefinas alfa-de acumulación etilénica que contienen más de 3 átomos de carbono son bien
20. conocidas. Estos compuestos se preparan típicamente pasando etileno a un trialquilaluminio aproximadamente entre 100°C y 200°C y a presiones atmosféricas o superiores, durante un periodo comprendido entre varios minutos y una hora o más aproximadamente. Se
25. obtienen así alfa-olefinas de varias y predeterminadas longitudes de cadena. En la preparación de olefinas de acumulación etilénica de esta manera, se obtiene también generalmente una cantidad pequeña pero sustancial de olefinas del tipo de ramificación vinilidénica. Los preferidos reactivos olefínicos ini-
- 30.

307538



- 11 -

5. ciales para el presente procedimiento contienen aproximadamente entre el 1 y el 10% de olefinas de ramificación vinilidénica y de 10 a 20 átomos de carbono. Las razones del efecto que tiene la ramificación vinilidénica sobre el comportamiento de las alfa-olefinas no se comprende claramente por ahora.

10. De acuerdo con la presente invención, el bromuro de hidrógeno puede emplearse como gas o líquido sin afectar al procedimiento. Sin embargo, es preferible emplear el bromuro de hidrógeno en forma gaseosa y cuando se emplea así el gas utilizado deberá ser también preferiblemente anhidro. La fuente específica de la materia prima de bromuro de hidrógeno no es fundamental para la amplia aplicación de esta invención.

15.

20. Es fundamental para la presente invención la presencia de un iniciador de radicales libres durante la adición del bromuro de hidrógeno a la materia prima olefínica objeto de tratamiento. Aunque puede emplearse cualquier iniciador de radicales libres incluyendo a los anteriormente mencionados, es preferible el ozono como catalizador. El ozono, para la reacción con el reactivo olefínico a fin de formar el iniciador de radicales libres ozónido,

25. puede obtenerse o formarse de cualquier manera conveniente. Por ejemplo, el ozono formado al pasar oxígeno a través de las descargas silenciosas de ozonadores es satisfactorio para su empleo en el presente procedimiento.

30. El preferido iniciador de radicales libres



- puede formarse pasando ozono a la materia prima alfa-olefínica líquida que contenga por lo menos 3 átomos de carbono y preferiblemente entre 10 y 20. La temperatura de la olefina líquida durante la adición del
5. ozono puede oscilar entre  $-12,2^{\circ}\text{C}$  y  $71,1^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, sin ningún efecto apreciable sobre la subsiguiente reacción con bromuro de hidrógeno. Un criterio para la formación del iniciador ozónido parece ser la provisión de cierto mínimo no crítico de contacto entre la alfa-olefina y el ozono. Se ha observado que la reacción para formar el ozónido progresa rápida y suavemente. Normalmente, todo el ozono pasado a la alfa-olefina líquida reacciona rápidamente con ella. Esta observación es demostrable en el sentido de que los gases superiores del aire ozonizado pasado a través de una olefina no dan un ensayo de oxidación cuando se burbujan a través de una solución de yoduro potásico.
- 10.
- 15.
20. Aunque las subsiguientes operaciones de hidrobromación progresarán al emplearse cualquier cantidad de ozono, el resultado neto con cantidades superiores a un 6% molar por ejemplo, es solo el de consumir unas mayores cantidades de la materia prima alfa-olefínica inicial. El grado mínimo de formación de ozónido que se necesita para catalizar la adición de radicales libres será el que debe emplearse. 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. Es preferible
- 25.
30. emplear del 0,01 al 0,3% molar aproximadamente de

307538

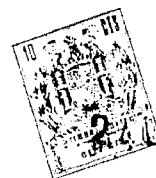


- 13 -

- ozono, especialmente cuando se emplean alfa-olefinas sustancialmente puras. La olefina convertida en un ozónido se pierde esencialmente para el deseado producto de reacción monobromuro alquílico, subrayando así que deberá formarse el mínimo porcentaje molar posible de ozónido que sea suficiente para catalizar la reacción de adición de bromuro de hidrógeno.
- 5.

- Aunque el diagrama esquemático de la figura 1 y la anterior explicación ilustran la formación de un iniciador ozónido in situ en la corriente de reacción, se dispone también de un método alternativo. El iniciador ozónido puede prepararse introduciendo la cantidad requerida de ozono en una corriente de materia prima alfa-olefínica para formar el ozónido y alimentar seguidamente el iniciador ozónido a la masa de materia prima olefínica a hidrobromar. Una importante consideración es la de que el iniciador de radicales libre es esencial para la reacción. Es menos importante el que el ozónido se forme in situ en toda la cantidad de la materia prima alfa-olefínica o que se preforme separadamente en una pequeña cantidad de olefina y se lleve a la zona de reacción de hidrobromación. Es además posible almacenar los ozónidos u olefinas que contienen cantidades efectivas del iniciador ozónido en recipientes metálicos durante períodos prolongados sin ninguna reducción evidente en la actividad de los radicales libres.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- La reacción de adición anti-Markownikoff de bromuro de hidrógeno a alfa-olefinas en presencia de un catalizador o iniciador ozónido se efectúa
- 30.



rápídamente en cualquier reactor que permita una buena transferencia de masa entre la fase de bromuro de hidrógeno y la alfa-olefina.

- De acuerdo con esta invención, se obtienen
5. resultados perfeccionados llevando a cabo la primera parte de la reacción dentro de un sistema de recirculación de baños dominantes primero o principal hasta un nivel de completamiento del 75 al 95% aproximadamente o preferiblemente entre el 77 y el 90%. Esto se
10. efectúa reaccionando una materia prima alfa-olefínica con 75 a un 95% molar aproximadamente de una cantidad estequiométrica de bromuro de hidrógeno en presencia de una ligera cantidad de un iniciador de radicales
15. libres, preferiblemente un iniciador ozónido empleando un sistema de baños dominantes. Del 5 al 25% molar aproximadamente del reactivo olefínico inicial permanece sin reaccionar en la primera operación.

- La temperatura y la duración de la reacción en la unidad de recirculación de baños dominantes
20. primera o principal están estrechamente interrelacionadas, puesto que en general cuanto mayor sea la temperatura más corto será el tiempo de reacción requerido. Típicamente, la temperatura de la reacción en el sistema de recirculación de baños dominantes primero o principales de  $-6,86^{\circ}\text{C}$  a  $15,56^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y preferiblemente de  $-3,9^{\circ}\text{C}$  a  $1,667^{\circ}\text{C}$ , con un
25. tiempo medio de permanencia dentro del primer sistema de recirculación de 1 a 15 minutos aproximadamente. En general, un tiempo medio de permanencia de 3 a 10
30. minutos aproximadamente es el requerido, siendo por

307538



- 15 -

consiguiente la duración preferida. Debe entenderse naturalmente que el tamaño del equipo empleado determinará más específicamente las precedentes condiciones del procedimiento.

5. La naturaleza exotérmica de la reacción olefina-bromuro de hidrógeno se controla eficazmente recirculando una porción de la solución de reacción después de que ha pasado a través del primer cambiador de calor 15. La porción recirculada de la solución de reacción se mezcla en la zona de reacción primaria 14 con la materia prima alfa-olefínica, el bromuro de hidrógeno y el iniciador ozónido y funciona como trampa térmica absorbiendo el calor de reacción.
10. En términos generales, el ritmo de recirculación de la solución de reacción en la zona A debe ser de un mínimo de 20 veces aproximadamente el ritmo de la alimentación inicial (20:1). El límite superior puede ser tan elevado como de 100:1 pero se obtienen los mejores resultados cuando el ritmo de recirculación está comprendido entre 40:1 y 70:1 aproximadamente. La consideración importante es el mantener el control sobre la temperatura de reacción y evitar el sobrecalentamiento y descomposición del producto de reacción bromuro alquílico.
15. La solución de reacción parcialmente convertida de la primera operación de hidrobromación, después de pasar a través del cambiador de calor<sup>y</sup> de contener del 75 al 95% molar aproximadamente de bromuro alquílico, del 25 al 5% molar aproximadamente de alfa-olefina sin reaccionar y una pequeña cantidad
- 20.
- 25.
- 30.



- del iniciador ozónido, se lleva a una segunda zona de reacción 17 en la que se agrega bromuro de hidrógeno adicional para completar la reacción de hidrobromación. La cantidad de bromuro de hidrógeno que se necesita en esta segunda operación depende del
5. parcial nivel de completamiento llevado a cabo en la primera reacción de hidrobromación. En cualquier caso, en un sistema de dos fases de la presente invención, se añade bromuro de hidrógeno en una proporción adecuada para asegurar una completa conversión de la
10. alfa-olefina a bromuro alquílico. Ordinariamente, se emplea un exceso de bromuro de hidrógeno, es decir, un exceso del 15 al 50% molar aproximadamente, para asegurarse de que no quedan ninguna alfa-olefina sin
15. reaccionar.

- Las condiciones de reacción para la segunda reacción de hidrobromación son esencialmente iguales a las de la primera operación, es decir, la temperatura de reacción es de  $-6,86$  a  $15,56^{\circ}\text{C}$  aproximadamente y preferiblemente de  $-3,9$  a  $1,66^{\circ}\text{C}$  y el tiempo de permanencia medio dentro del baño dominante, zona B, es de 3 a 15 minutos aproximadamente.
- 20.

- Debido a las menores cantidades de reactivos empleadas en la segunda etapa, zona B, el calor generado por la reacción representa un problema menor que en la operación de reacción inicial y por consiguiente el ritmo de recirculación necesario para controlar el calor de reacción es proporcionalmente inferior. Así, un ritmo de recirculación de 20:1 aproximadamente ha resultado ser adecuado en la segunda unidad de baños
- 25.
- 30.

307538



- 17 -

dominantes. Puede oscilar entre 10:1 y 30:1 aproximadamente.

- El resultante producto de reacción bromuro alquílico, compuesto predominantemente de bromuros alquílicos primarios, pequeñas cantidades de bromuros secundarios y una cantidad menor de productos monobromados del tipo de ramificación vinilidénica, es liberado del exceso de bromuro de hidrógeno de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, puede pasarse o burbujearse aire, nitrógeno o helio a través del producto de reacción. El resultante producto de reacción bromuro alquílico exento de bromuro de hidrógeno puede neutralizarse luego con una solución débilmente básica, por ejemplo una solución acuosa al 5% de bicarbonato sódico, para formar una fase orgánica superior y una fase acuosa inferior. Luego se separa y recupera la fase orgánica superior que contiene al bromuro alquílico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como variante, el producto de reacción bromuro alquílico crudo es purgado con un gas no reactivo como anteriormente y disuelto en una a 10 veces aproximadamente su volumen de un disolvente no reactivo para el bromuro alquílico, tal como cloroformo o éter de petróleo. Luego se neutraliza la solución etérea como antes con una solución débilmente básica, tal como una solución al 5% de bicarbonato sódico. La solución etérea sin neutralizar puede lavarse también con agua hasta neutralizarse, cuyo procedimiento es seguido en el caso de bromuros alquílicos más inestables. Independientemente del método empleado para
- 20.
- 25.
- 30.

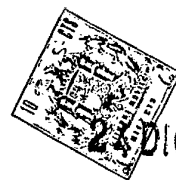


- neutralizar la solución etérea de bromuro alquílico, la solución neutralizada se seca de cualquier manera conveniente, como mediante secado sobre sulfato magnésico. El disolvente se separa de la solución etérea seca de bromuro alquílico mediante evaporación o destilación bajo reducida presión. En el caso de las olefinas alquílicas de inferior ebullición, particularmente, el disolvente debe separarse mediante cuidadosa destilación. El producto de reacción bromuro alquílico puro se destila luego de la fase orgánica seca y libre de disolvente.
5.           seca de bromuro alquílico mediante evaporación o destilación bajo reducida presión. En el caso de las olefinas alquílicas de inferior ebullición, particularmente, el disolvente debe separarse mediante cuidadosa destilación. El producto de reacción bromuro alquílico
10.           puro se destila luego de la fase orgánica seca y libre de disolvente.

- La reacción entre el bromuro de hidrógeno y olefinas terminales se efectúa rápidamente en cualquier reactor que permita una buena transferencia de masa entre el bromuro de hidrógeno y la olefina. Bajo unas condiciones casi ideales de transferencia de masa, por ejemplo una columna de paredes humedecidas y agitada, la adición del bromuro de hidrógeno se completa dentro de un minuto. Para una reacción de primer orden, este tiempo de completamiento corresponde a una constante de ritmo de reacción  $K$  de 5 minutos<sup>-1</sup>.
15.           masa entre el bromuro de hidrógeno y la olefina. Bajo unas condiciones casi ideales de transferencia de masa, por ejemplo una columna de paredes humedecidas y agitada, la adición del bromuro de hidrógeno se completa dentro de un minuto. Para una reacción de primer orden, este tiempo de completamiento corresponde a una constante de ritmo de reacción  $K$  de 5 minutos<sup>-1</sup>.
20.           a una constante de ritmo de reacción  $K$  de 5 minutos<sup>-1</sup>.

- Se obtiene una favorable técnica de transferencia de masa para la adición del bromuro de hidrógeno burbujeando gas bromuro de hidrógeno a través de la olefina empleando un distribuidor de gas de placas porosas para asegurar pequeñas burbujas de gas resultantes en un gran área interfásica. Una vigorosa agitación de la fase líquida incrementa también la transferencia de masa y ayuda a mantener bajas temperaturas de reacción. Bajo favorables condiciones de transferen
25.           Se obtiene una favorable técnica de transferencia de masa para la adición del bromuro de hidrógeno burbujeando gas bromuro de hidrógeno a través de la olefina empleando un distribuidor de gas de placas porosas para asegurar pequeñas burbujas de gas resultantes en un gran área interfásica. Una vigorosa agitación de la fase líquida incrementa también la transferencia de masa y ayuda a mantener bajas temperaturas de reacción. Bajo favorables condiciones de transferen
30.           de reacción. Bajo favorables condiciones de transferen

307538



- 19 -

5. cia de masa, el ritmo de adición de bromuro de hidrógeno controla el ritmo de reacción hasta alcanzarse un completamiento del 80 al 90%. A este nivel de completamiento, la concentración de olefina sin reaccionar pasa a ser el factor dominante y se reduce el ritmo total de la reacción.

10. Simples reactores provistos de medios para introducir y distribuir el bromuro de hidrógeno, reactores de baños dominantes, columnas de paredes humedecidas y reactores de pulverización son todos ellos útiles para llevar a cabo eficazmente la reacción de adición de bromuro de hidrógeno.

15. La reacción secundaria más importante que compite con la deseada adición de "radicales libres" o anti-Markownikoff de bromuro de hidrógeno, es la adición "normal" o Markownikoff para formar los bromuros alquílicos secundarios menos estables y menos deseables. La formación de bromuro alquílico secundario durante la hidrobromación se suprime de acuerdo con la

20. presente invención manteniendo bajas temperaturas de reacción. Por ejemplo, un producto consistente en un 97% de bromuro primario y un 3% de bromuro secundario se consigue cuando la presente reacción de hidrobromación se lleva a cabo a una temperatura de 10°C aproximadamente o menos, con un tiempo de reacción total de

25. 10 a 20 minutos aproximadamente. Si la temperatura de reacción se deja ascender y se mantiene a unos 37,88°C durante el mismo periodo total de reacción, el producto de reacción bromuro alquílico contendrá aproximadamente

30. un 11% de bromuro secundario. Tales altos niveles de



bromuros alquílicos secundarios presentan problemas de estabilidad muy serios.

- Como se indica anteriormente, un rápido completamiento de la adición de bromuro de hidrógeno tiende también a suprimir la formación de bromuros secundarios. Por ejemplo, cuando la hidrobromación de alfa-olefinas se lleva a cabo a unos 10°C y la adición se completa en unos 5 minutos, el producto bromuro alquílico contendrá solo un 2% aproximadamente del bromuro secundario. A la misma temperatura de reacción, el incremento del tiempo de reacción a unas dos horas disminuyendo el ritmo de adición de bromuro de hidrógeno, aumentará la cantidad de bromuro secundario en el producto bromuro alquílico hasta el triple, es decir, el 6% aproximadamente.

- El preferido catalizador ozónido de radicales libres es susceptible de contaminación mediante ciertos agentes reductores. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de azufre contaminan rápidamente el catalizador ozónido y tiene lugar un bajo completamiento de bromación, acompañado de una desviación hacia productos bromuros alquílicos "normales". La reacción de hidrobromación de "radicales libres" es muy sensible también a la presencia de ciertos materiales de construcción en el equipo de reacción. El cobre, por ejemplo, como material de construcción del reactor o cuando se expone a los reactivos de cualquier manera, se ha observado que da lugar a unos resultados insatisfactorios en cuanto a completamiento de la bromación. La presencia de

307538



- 21 -

metales ferrosos, concretamente acero inoxidable, tiene también por resultado una reducción en el completamiento de la reacción en un 2% aproximadamente a presión atmosférica. A presiones incrementadas, el

5. completamiento de la reacción en presencia de esos metales descendió a niveles tan bajos como del 85% con una incrementada formación de productos bromuros secundarios y decoloración del producto. El níquel, vidrio, acero revestido de vidrio y cloruro de polivinilo han resultado evitar o reducir al mínimo los

10. citados efectos nocivos y constituyen los preferidos materiales para la fabricación de equipo a emplear en la realización del presente procedimiento.

Se ha observado que incrementando la presión por encima del valor atmosférico se aumenta el

15. ritmo de reacción. El completamiento de una determinada reacción de hidrobromación a un tiempo fijo se incrementa operando a presiones de 1,36 atmósferas a 4,08 atmósferas aproximadamente. Por ejemplo, una

20. reacción de hidrobromación continua empezando con alfa-olefina  $C_{12}-C_{13}$  tratada con ozono y empleando un tiempo de reacción de 8 minutos, se efectuó a presión atmosférica en un sistema reactor de baños dominantes; se obtuvo un completamiento de la bromación del 97,3%. La misma reacción de hidrobromación

25. llevada a cabo a unas 3,06 atmósferas progresó hasta un completamiento del 98,8%.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la forma de realización de esta invención

30. en la práctica, pero aquélla no se pretende restringir



con tales ejemplos.

EJEMPLO I

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de olefinas alfa, que incluía un 65% de dodeceno, un 25% de tetradeceno y un 10% de exadeceno, de la que un 4% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 45,36 kg/hora. La corriente de olefinas descendió por gravedad a través del relleno. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono, preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono paso ascendentemente a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de manera esencialmente cuantitativa con la olefina para formar el ozónido; la corriente de oxígeno-ozono fué dosificada a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.

- La mezcla de olefina-ozónido fué bombeada continuamente a un reactor de baños dominantes de dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso a través de una tobera

307538

- 23 -



- en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado, a un ritmo de aproximadamente 16,78 kg/hora. La temperatura de reacción se mantuvo entre  $-1,11^{\circ}\text{C}$  y  $-2,8^{\circ}\text{C}$  medida en la entrada y salida del cambiador de calor,
5. mediante refrigeración con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 5,18 atmósferas. La presión descendió a través del cambiador de calor y se mantuvo a 1,7 atmósferas en la succión de la bomba controlando la retirada de producto a la segunda etapa; este fué retirado en un punto comprendido entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación de corriente de recirculación a retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 60 a 1 para favorecer una
10. buena transferencia de calor y masa.
- 15.

- La mezcla de olefina y bromuro alquílico de la primera etapa de baños dominantes se pasó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión en la primera etapa constante. La segunda etapa
20. era muy similar a la primera, pero debido a los inferiores requisitos sobre eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda
25. etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se dosificó bromuro de hidrógeno a razón de 9,072 kilogramos aproximadamente por hora a través de una tobera al interior de la bomba, de nuevo para asegurar un buen mezclado. El exceso de bromuro
30. de hidrógeno, que ascendía a un 27%, se empleó para

307533



26310

- 24 -

- asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto bromuro alquílico; sin embargo, un poco escapó a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-4,44^{\circ}\text{C}$  y  $-0,56^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 4,36 atmósferas y se mantuvo a 1,363 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 30 a 1.
- 5.
- 10.

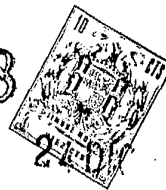
La conversión en la primera etapa fué del 82,6% y en la segunda del 99,54%.

- El producto del reactor de la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto en el producto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era aproximadamente de un 20% de bromuro sódico y se emplearon unos volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, haciendo de la separación un procedimiento bastante fácil.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se preparó un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico, calentado a  $65,56^{\circ}\text{C}$ . Se añadieron 70 gramos del bromuro alquílico
- 30.

307538

- 25 -



- resultante del procedimiento de dos etapas, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, al matraz de reacción, agitándose la mezcla luego y calentándose a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo fué lavado con agua y secado. Resultó contener, sobre la base de la olefina original, un 3,36% de olefina, es decir, solo se había regenerado un 2,90% durante la nitrilación. Cuando se emplea un producto bromuro alquílico para preparar un nitrilo que ha sido preparado mediante una reacción ordinaria de etapa simple en lugar de hacerlo de acuerdo con la presente invención, se regenera hasta un 7 a un 10% de olefina o más, ilustrando así la mejorada estabilidad de los bromuros alquílicos de esta invención.
15. EJEMPLO II
- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de alfa-olefinas, que incluía un 68% de dodeceno, un 24% de tetradeceno y un 8% de exadeceno, de la que un 3% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 45,36 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono, preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó ascendentemente a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la olefina para formar el
- 5.
- 10.
- 20.
- 25.
- 30.



ozónido; la corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.

- La mezcla de olefina-ozónido se bombeó continuamente a un reactor de baños dominantes de dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso a través de una tobera en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado, a un ritmo de 15,87 kilogramos medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante refrigeración con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 5,18 atmósferas. La presión descendió a través del cambiador de calor y se mantuvo en 1,636 atmósferas en la succión de la bomba controlando la retirada de producto a la segunda etapa; este fué retirada en un punto intermedio al cambiador de calor y a la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 60 a 1 para favorecer una buena transferencia de calor y masa.

- La mezcla de olefina y bromuro alquílico de la primera etapa de baños dominantes se pasó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión

307538

- 27 -



- en la primera etapa constante. La segunda etapa era muy similar a la primera, pero debido a los inferiores requisitos en cuanto a eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosificadamente bromuro de hidrógeno, a un ritmo aproximado de 9,07 kilogramos por hora, a través de una tobera en la bomba, de nuevo para asegurar un buen mezclado. El exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendió a un 22%, se empleó para asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto alquílico, escapó algo a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-34,3^{\circ}\text{C}$  y  $-6,67^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 3,608 atmósferas y se mantuvo a 0,88 atmósferas en la succión de aquélla. Se mantuvo una relación de recirculación de 30 a 1.

La conversión en la primera etapa fué del 77,6% y en la segunda del 99,5%.

El producto del reactor de la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era de un



- 20% aproximadamente de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque, flotando el bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, sobre la capa acuosa de elevada densidad.
5. La estabilidad de este producto de reacción bromuro alquílico se determinó efectuando una reacción de nitrilación.
10. Se preparó un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico, calentado a 65,56°C. Se añadieron al matraz de reacción 70 gramos del bromuro alquílico resultante del ejemplo 2, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, se agitó luego la mezcla y se calentó a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo fué lavado con agua y secado. Resultó contener, sobre la base de la olefina original, un 2,94%
15. de olefina, es decir, que solo se había regenerado un 2,44% durante la nitrilación.
- 20.

#### EJEMPLO III

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de olefinas alfa, que incluía un 68% de dodeceno, un 24% de tetradeceno y un 8% de exadeceno, de la que un 3% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 45,36 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una
- 25.
- 30.

307538



- 29 -

- corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó ascendentemente a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la olefina para formar el ozónido; la corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.
- 5.
- 10.

- La mezcla de olefina-ozónido se bombeó continuamente a un reactor de baños dominantes de dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso a través de una tobera en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado, a un ritmo de 16,78 kilogramos por hora aproximadamente. La temperatura de reacción se mantuvo entre -3,9°C y -6,67°C, medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 5,18 atmósferas. La presión descendió a través del cambiador de calor y se mantuvo en 1,636 atmósferas en la succión de la bomba controlando la salida de producto a la segunda etapa;
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



éste se retiró en un punto situado entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 5. 60 a 1 para favorecer una buena transferencia de calor y masa.

La mezcla de olefina y bromuro alquílico de la primera etapa de baños dominantes se llevó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión en la primera etapa constante. La segunda etapa fué muy similar a la primera, pero debido a las menores necesidades de eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor fueron menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosificadamente bromuro de hidrógeno a un ritmo aproximado de 9,07 kilogramos por hora a través de una tobera en la bomba, de nuevo para asegurar un buen mezclado. Se empleó un exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendía a un 27%, para asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto bromuro alquílico, escapó algo a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-3,43^{\circ}\text{C}$  y  $-6,1^{\circ}\text{C}$ , medida a la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 3,67 atmósferas y se mantuvo a 0,681 atmósferas en la succión de 10. 15. 20. 25. 30.

307538



- 31 -

la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 0,681 atmósferas.

La conversión en la primera etapa fué del 83,1% y en la segunda del 99,5%.

5. El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era de un 20% aproximadamente de bromuro sódico y se emplearon unos volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque, flotando el bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, sobre la capa acuosa de elevada densidad.
- 10.
- 15.

De nuevo se evaluó la estabilidad del producto de la reacción como en los ejemplos I y II.

- Se preparó un nitrilo de la siguiente manera:
20. Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico, calentado a 65,56°C. Se añadieron 70 gramos del bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas, secados mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, al matraz de reacción, agitándose luego la mezcla y calentándose a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo fué lavado con agua y secado. Se observó que contenía, sobre la base de la olefina original, un 3,03% de olefina, es decir, que se había regenerado un 2,55% durante la nitrilación.
- 25.
- 30.

EJEMPLO IV

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de olefinas alfa, que comprendía un 67% de dodeceno, un 23% de tetradeceno y un 10% de exadeceno, de la que un 3,5% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 45,36 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono, preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono paso ascendentemente a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la olefina para formar el ozónido; la corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.
5. La mezcla olefina-ozónido se bombeó continuamente a un reactor de baños dominantes de 2 etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso a través de una tobera en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- a un ritmo de 16,78 kilogramos por hora aproximadamente. La temperatura de la reacción se mantuvo entre  $-4,11^{\circ}\text{C}$  y  $-3,43^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 5,18 atmósferas. La presión descendió a través del cambiador de calor y se mantuvo a 1,7 atmósferas en la succión de la bomba controlando la salida de producto a la segunda etapa; este fué retirado en un punto situado entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre la corriente de recirculación y la retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 60 a 1 para favorecer una buena transferencia de calor y masa.

- La mezcla de olefina y bromuro alquílico de la primera etapa de baños dominantes se pasó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión en la primera etapa constante. La segunda etapa fué muy similar a la primera, pero debido a las menores exigencias de eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosificadamente bromuro de hidrógeno a razón de 9,07 kilogramos por hora aproximadamente en la bomba a través de una tobera, de nuevo para asegurar un buen mezclado. El exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendía a un

307538

- 34 -

2.



- 27%, se empleó para asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto bromuro alquílico, escapó algo a través de una
5. válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre 1,11°C y -2,22°C, medida a la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 3,67 atmósferas
10. y se mantuvo en 1,295 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 30 a 1.

La conversión en la primera etapa fué del 82,7% y en la segunda del 99,3%.

15. El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era aproximadamente del 20% de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno,
20. flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, haciendo el procedimiento de separación bastante fácil.
- 25.

La evaluación de la estabilidad comprendía una reacción de nitrilación.

30. Se preparó un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10%



- de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico, calentado a 65,56°C. Se añadieron al matraz de reacción 70 gramos del bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, agitándose luego la mezcla y calentándose a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo se lavó con agua y se secó. Se observó que contenía, sobre la base de la olefina original, un 3,55% de olefina, es decir, que se había regenerado durante la nitrilación un 2,83%.
- 5.
- 10.

- Los siguientes experimentos ilustran los inferiores resultados que se obtienen cuando se efectúa una reacción de hidrobromación fuera de los valores anteriormente especificados como esenciales. El experimento A, por ejemplo, es un procedimiento de hidrobromación de etapa única y los deficientes resultados obtenidos son evidentes. Análogamente, los experimentos B, C y D ilustran lo que ocurre en una reacción de hidrobromación de 2 etapas cuando el porcentaje de conversión de la primera etapa excede del 95% aproximadamente. A todos los efectos prácticos, los siguientes experimentos establecen que un procedimiento ordinario de hidrobromación de etapa única produce bromuros alquílicos inestables, según se evidencia por la elevada proporción de regeneración olefínica durante la nitrilación e igualmente que se obtienen resultados de estabilidad igualmente deficientes efectuando una reacción de dos etapas en la que el porcentaje de conversión a bromuro alquílico excede del 95% aproximadamente en la primera
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307538



- 36 -

etapa.

EXPERIMENTO A

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de
5. alfa-olefinas, que comprendía un 50% de dodeceno, un 40% de tetradeceno y un 10% de exadeceno, de la que un 3,6% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 22,68 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno.
10. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó ascendentemente a través de la columna
15. rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la alfa-olefina para formar el correspondiente ozónido; la corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.
- 20.

- La mezcla de olefina-ozónido se bombeó continuamente a un reactor de etapa única, en tanto que los ejemplos I a IV emplearon sistemas reactores de dos etapas. El reactor de etapa única consistía en
25. una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado
30. con la masa de la corriente de recirculación. Se ad-



- mitió bromuro de hidrógeno anhidro y gas en la bomba a través de una tobera, de nuevo para obtener un buen mezclado, a un ritmo de 9,979 kilogramos por hora a aproximadamente. La temperatura de reacción
5. se mantuvo aproximadamente entre  $-1,11^{\circ}\text{C}$  y  $-6,67^{\circ}\text{C}$  medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 4,22 atmósferas, descendiendo a través del
10. cambiador de calor y manteniéndose aproximadamente en 1,022 atmósferas en la succión de la bomba mediante control de la retirada de producto. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 150 a 1 para favorecer una
15. buena transferencia de calor y masa. La conversión a bromuro alquílico fué del 99,6% molar.

- El producto de la reacción se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico en forma similar a la del anterior ejemplo, para separar el bromuro de hidrógeno sin reaccionar.
- 20.

- Un nitrilo preparado de manera similar a la del ejemplo I resultó contener, sobre la base de la olefina original, un 5,85% de olefina, es decir, que se había regenerado un 5,43% de la olefina original durante la nitrilación. El gran porcentaje de olefina regenerada representa un incremento de más del 100% sobre la cantidad media de olefina regenerada en los ejemplos I a IV. Es naturalmente deseable mantener la cantidad de olefina regenerada en un
- 25.
- 30.

307538

- 38 -



mínimo absoluto.

#### EXPERIMENTO B

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de alfa-olefinas que comprendía un 38% de dodeceno, un 37% de tetradeceno y un 25% de exadeceno, de la que un 3,4% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 22,68 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno.
5. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó hacia arriba a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la olefina para formar el correspondiente ozónido. La corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.
- 10.
- 15.
- 20.

- La mezcla de olefina-ozónido fué bombeada continuamente a un reactor de baños dominantes de dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro
- 25.
- 30.



- a través de una tobera en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado, a razón de 9,979 kilogramos por hora aproximadamente. La temperatura de la reacción se mantuvo entre  $-1,11^{\circ}\text{C}$  y  $-2,78^{\circ}\text{C}$ , medida en la
5. entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión descendió a través del cambiador de calor y se mantuvo en 1,29 atmósferas en la succión de la bomba mediante control de la retirada de producto a
10. la segunda etapa; este fué retirado en un punto situado entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 160 a 1 para favorecer
15. una buena transferencia de calor y masa.
- La mezcla de reacción de olefina y bromuro alquílico procedente de la primera etapa de baños dominantes se llevó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión en la primera etapa cons
20. tante. La segunda etapa era similar a la primera, pero debido a las menores necesidades de eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba
25. de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosíficamente bromuro de hidrógeno a un ritmo de 4,989 kilogramos por hora aproximadamente a través de una tobera en la bomba, de nuevo para asegurar un buen mez
30. clado. El exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendía

307538



- 40 -

- a un 45%, se empleó para asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto bromuro alquílico, escapó algo a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-4,44^{\circ}\text{C}$  y  $-3,89^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor.
5. La presión en la descarga de la bomba era de 3,203 atmósferas y se mantuvo en 0,954 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 60 a 1.
- 10.

La conversión en la primera etapa fué del 99,22% y en la segunda del 99,25%.

15. El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era aproximadamente del 20% de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno,
20. flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, facilitando la separación.
- 25.

30. Se preparó un nitrilo de la siguiente manera para ensayar la estabilidad del producto de la reacción: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico, calentado a



- 65,56°C. Se añadieron al matraz de reacción 70 gramos del bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, agitándose luego la mezcla y calentándose a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo fué lavado con agua y secado. Se observó que contenía, sobre la base de la olefina original, un 6,27% de olefina, es decir, que se había regenerado un 5,52% durante la nitrilación. Esta medida de inestabilidad ofrece un marcado contraste con los productos más estables de los ejemplos I a IV, evidenciado por la cantidad media de olefina regenerada en esos ejemplos del 2,68% solamente.
5. El bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas de este ejemplo se aminó también con dimetilamina en un reactor tubular continuo dispuesto de manera que pudiese transferirse calor a la masa de reacción. El producto de reacción bromuro alquílico se suministró a razón de 45,36 kilogramos por hora y se introdujo dimetilamina líquida a razón de 81,65 kilogramos por hora, mientras se aplicaba calor al reactor de manera que la temperatura ascendiese de 21,11°C a 148,89°C en una longitud del reactor correspondiente a unos 2,5 minutos. La temperatura se mantuvo a 148,89°C durante la longitud restante del reactor, equivalente a 9,5 minutos adicionales. La presión en el reactor se mantuvo a 68,1 atmósferas estrangulando el efluente del reactor a través de una válvula. Se añadió hidróxido sódico al efluente en un ligero exceso para convertir todo hidrobromuro de di-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307538



- 42 -

- metilamina, formado por el bromuro de hidrógeno liberado que se estaba neutralizando mediante dimetilamina, en bromuro sódico. La totalidad de la masa de reacción se pasó continuamente a una columna separadora a fin de separar el exceso de dimetilamina como vapor de la parte superior de la columna; la amina alquímica, agua y bromuro sódico se retiraron del fondo de la columna y se pasaron continuamente a un tanque en el que se separaron las fases acuosa y orgánica.
- 5.
10. La amina alquímica fué evaporada continuamente bajo vacío a fin de separar cuerpos cromáticos y otras impurezas no volátiles. Cuando se analizó el producto dimetilamina se observó que contenía, sobre la base de la olefina original, un 3,79% molar de olefina, es decir, que se había regenerado un 3,04% de la olefina original a olefina.
- 15.

#### EXPERIMENTO C

- Se introdujo continuamente en la parte superior de un reactor de columna rellena una mezcla de alfa-olefinas, que comprendía un 65% de dodeceno, un 24% de tetradeceno y un 11% de exadeceno, de la que un 1,8% era olefina de ramificación vinilidénica, a razón de 34,019 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno.
- 20.
25. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno, que contenía aproximadamente un 2% de ozono preparado mediante paso del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono, consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó hacia arriba a través de la columna
- 30.



rellena, reaccionando el ozono de modo esencialmente cuantitativo con la olefina para formar el ozónido; la corriente de oxígeno-ozono se dosificó a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.

5. La mezcla de olefina-ozónido fué bombeada continuamente a un reactor de baños dominantes de dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió a través de una tobera en la succión de la bomba a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió
10. bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso a través de una tobera en la bomba, de nuevo para obtener un buen mezclado, a razón de 14,968 kilogramos por hora aproximadamente. La temperatura de reacción se mantuvo entre  $-1,11^{\circ}\text{C}$  y  $-2,78^{\circ}\text{C}$  medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la
15. descarga de la bomba era de 5,452 atmósferas, descendiendo a través del cambiador de calor y manteniéndose a 2,044 atmósferas en la succión de la bomba mediante control de la retirada de producto a la segunda etapa; este fué retirado por un punto situado entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente
20. en 80 a 1 para favorecer una buena transferencia de
- 25.
- 30.

307538

- 44 -



calor y masa.

- La mezcla de reacción de olefina y bromuro alquílico de la primera etapa de baños dominantes se pasó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese constante la presión en la primera etapa. La segunda etapa era similar a la primera, pero debido a las menores necesidades de eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó
5. a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosificadamente bromuro de hidrógeno a razón de 6,804 kilogramos por hora aproximadamente en la bomba a través de una tobera, de nuevo para asegurar un buen mezclado. Se empleó un exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendía a un 40%, para asegurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió
10. en el producto bromuro alquílico, escapó algo a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-1,11^{\circ}\text{C}$  y  $-2,78^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor.
15. La presión en la descarga de la bomba era de 5,452 atmósferas y se mantuvo en 2,044 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 45 a 1.
- 20.
- 25.

La conversión en la primera etapa fué del

30. 98,3% y en la segunda del 99,2%.



El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el bromuro de hidrógeno. La concentración de la solución era aproximadamente del 20% de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Las fases mezcladas se dejaron sedimentar continuamente en un tanque. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, facilitando la separación.

Se preparó un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico calentado a 65,56°C. Se añadieron al matraz de reacción 70 gramos del bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, agitándose luego la mezcla y calentándose a 135°C durante una hora. El resultante nitrilo se lavó con agua y se secó. En contraste con los excelentes niveles bajos de regeneración de olefina obtenidos de acuerdo con esta invención en los ejemplos I a IV, el producto de reacción de este experimento resultó contener, sobre la base de la olefina original, un 7,07% de olefina, es decir, que se había regenerado un 6,23% durante la nitrilación.

#### EXPERIMENTO D

Se introdujo continuamente en la parte

307538



- 46 -

- superior de un reactor de columna rellena una mezola de alfa-olefinas que comprendía un 65% de dodeceno, un 25% de tetradeceno y un 10% de exadeceno, de la que un 2,5% era olefina de ramificación vinilidénica,
5. a razón de 22,68 kilogramos por hora. La corriente olefínica descendió por gravedad a través del relleno. Se introdujo dosificadamente en el fondo de la columna una corriente de oxígeno que contenía aproximadamente un 2% de ozono preparado mediante paso
10. del oxígeno a través de un dispositivo generador de ozono consistente en una descarga eléctrica. La corriente de oxígeno-ozono pasó ascendentemente a través de la columna rellena, reaccionando el ozono de manera esencialmente cuantitativa con la olefina para formar el ozónido; la corriente de oxígeno-ozono fué dosificada a un ritmo tal que se formase aproximadamente un 0,2% molar de ozónido en la olefina.

- La mezcla de olefina y ozónido se bombeó continuamente a un reactor de baños dominantes de
20. dos etapas. La primera etapa del reactor consistía en una bomba centrífuga, un cambiador de calor y un ciclo de tubería dispuesto de manera que la mezcla de reacción pudiese recircularse a través del ciclo. La olefina se admitió en la succión de la bomba a
25. través de una tobera a fin de obtener un buen mezclado con la masa de la corriente de recirculación. Se admitió bromuro de hidrógeno anhidro-gaseoso en la bomba a través de una tobera, de nuevo para obtener un buen mezclado, a un ritmo de 9,979 kilogramos por hora aproximadamente. La temperatura de reaq
- 30.



- ción se mantuvo entre  $-4,44^{\circ}\text{C}$  y  $-5,56^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor, mediante enfriamiento con una solución de salmuera refrigerada. La presión en la descarga de la bomba era de 5,316 atmósferas, descendiendo a través del cambiador de calor y manteniéndose en 2,044 atmósferas en la succión de la bomba mediante control de la retirada de producto a la segunda etapa; éste fué retirado por un punto situado entre el cambiador de calor y la bomba de recirculación de la primera etapa. La relación entre corriente de recirculación y retirada de producto se mantuvo aproximadamente en 120 a 1 para favorecer una buena transferencia de calor y masa.
5. La mezcla de reacción de olefina y bromuro alquílico procedente de la etapa primera de baños dominantes, se pasó a la segunda etapa a un ritmo tal que se mantuviese la presión constante en la primera etapa. La segunda etapa era similar a la primera, pero debido a las inferiores necesidades de eliminación de calor, el ritmo de recirculación y el cambiador de calor eran menores. El efluente de la primera etapa pasó a través de una tobera a la succión de la bomba de la segunda etapa para asegurar un buen mezclado con la corriente de recirculación. Se introdujo dosificadamente bromuro de hidrógeno a razón de 6,8 kilogramos por hora aproximadamente en la bomba a través de una tobera, de nuevo para asegurar un buen mezclado. Se empleó un exceso de bromuro de hidrógeno, que ascendía a un 65%, para ase-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307538



- 48 -

- gurar una completa conversión de olefina a bromuro alquílico. Aunque casi todo el exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en el producto bromuro alquílico, escapó algo a través de una válvula empleada para controlar la presión en esta segunda etapa. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-4,44^{\circ}\text{C}$  y  $-5,56^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 4,08 atmósferas y se mantuvo en 1,09 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 60 a 1.
5. La temperatura de la corriente de recirculación se mantuvo entre  $-4,44^{\circ}\text{C}$  y  $-5,56^{\circ}\text{C}$ , medida en la entrada y salida del cambiador de calor. La presión en la descarga de la bomba era de 4,08 atmósferas y se mantuvo en 1,09 atmósferas en la succión de la bomba. Se mantuvo una relación de recirculación de 60 a 1.
10. La conversión en la primera etapa fué del 98,0% y en la segunda del 99,1%.

- La conversión en la primera etapa fué del 98,0% y en la segunda del 99,1%.
- El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el producto de hidrógeno. La concentración de la solución era de un 20% aproximadamente de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Se dejaron sedimentar continuamente en un tanque las fases mezcladas. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, facilitando la separación.
15. El producto del reactor en la segunda etapa, que contenía el exceso de bromuro de hidrógeno disuelto, se puso continuamente en contacto con una solución acuosa de bromuro sódico para separar el producto de hidrógeno. La concentración de la solución era de un 20% aproximadamente de bromuro sódico y se emplearon volúmenes aproximadamente iguales de producto bromuro alquílico y solución. Se dejaron sedimentar continuamente en un tanque las fases mezcladas. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, facilitando la separación.
20. Se dejaron sedimentar continuamente en un tanque las fases mezcladas. El bromuro alquílico, esencialmente exento de bromuro de hidrógeno, flotaba sobre la capa acuosa de elevada densidad, facilitando la separación.
25. La estabilidad de este producto de reacción se determinó preparando un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico calentado a  $65,56^{\circ}\text{C}$ . Se añadieron al matraz de reacción

- La estabilidad de este producto de reacción se determinó preparando un nitrilo de la siguiente manera: Se disolvieron 14 gramos de cianuro sódico (10% de exceso) en 150 ml de sulfóxido dimetílico calentado a  $65,56^{\circ}\text{C}$ . Se añadieron al matraz de reacción
30. Se añadieron al matraz de reacción



- 70 gramos del bromuro alquílico resultante del procedimiento de dos etapas, secado mediante paso del mismo a través de sulfato sódico anhidro, agitándose luego la mezcla y calentándose a 135°C durante una
5. hora. El resultante nitrilo fué lavado con agua y secado. Resultó contener, sobre la base de la olefina original, un 5,60% de olefina, es decir, que se había regenerado un 4,70% durante la nitrilación. Esta cifra debe compararse con los ejemplos I a IV en
10. los que se regeneró solamente un promedio del 2,68%.
- La principal ventaja del presente procedimiento de hidrobromación en etapas múltiples, concretamente la estabilidad del producto de reacción bromuro alquílico, queda claramente evidenciada mediante
15. comparación del precedente trabajo experimental. En los ejemplos I a IV los porcentajes de olefina regenerada durante la nitrilación promedian un 2,68%. Esta excelente característica de estabilidad permite unas sustanciales mejoras en las muchas reacciones
20. orgánicas que implican bromuros alquílicos primarios. Por ejemplo, los ahorros de costo son evidentes puesto que puede emplearse menos materia prima de bromuro alquílico. Se obtiene una mayor flexibilidad en las condiciones de elaboración, tal como temperatura.
25. Como anteriormente se indica, los experimentos A a D muestran que cuando los aspectos críticos de la presente invención no son seguidos o si la presente invención es alterada materialmente de otra manera, se obtienen productos de reacción bromuros
30. alquílicos que son de inferior calidad.

307538



- 50 -

- Aunque esta invención se ha descrito con relación a ciertas versiones, no deberá limitarse en tal sentido y se entiende la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones de la misma, evidentes para los expertos en la materia, sin apartarse del espíritu y ámbito de la invención.
- 5.

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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 26 de diciembre de 1963, nº 333.575, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO CONTINUO DE PREPARACION DE BROMUROS ALQUILICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

- 1ª.- Procedimiento continuo de preparación de bromuros alquílicos, de perfeccionada estabilidad mediante la adición de radicales libres de bromuro de hidrógeno a olefinas alfa que contienen por lo menos 3 átomos de carbono, caracterizado porque comprende las operaciones de (a) reaccionar en una primera zona de reacción las mencionadas olefinas alfa con menos de una cantidad estequiométrica de bromuro de
- 25.
- 30.



- hidrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres para causar una conversión parcial de las olefinas a bromuros alquílicos; y (b) reaccionar en una subsiguiente zona de reacción el citado producto de reacción parcialmente convertido con un exceso adicional de bromuro de hidrógeno para completar la reacción de conversión.
- 5.
- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento continuo de preparación de bromuros alquílicos de perfeccionada estabilidad mediante la adición de radicales libres de bromuro de hidrógeno a olefinas alfa que tengan de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente e incluyan una pequeña cantidad de olefinas vinilidénicas ramificadas, caracterizado porque comprende las operaciones de (a) reaccionar en una primera zona de reacción las citadas olefinas alfa con menos de una cantidad estequiométrica de bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso en presencia del 0,005 al 5,0% molar aproximadamente de un iniciador de radicales libres ozónido para causar una conversión parcial de las olefinas en bromuros alquílicos; y (b) reaccionar en una subsiguiente zona de reacción el citado producto de reacción parcialmente convertido con un exceso adicional de bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso para completar la reacción de conversión.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 3<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el citado iniciador de radicales libres ozónido se halla presente en cantidades del 0,01 al 0,3% molar aproximadamente.
- 30.
- 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la material prima alfa-olefí

307538



- 52 -

nica es previamente tratada con ozono para formar in situ un correspondiente iniciador de radicales libres ozónido alifático antes de la reacción con el bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso.

5. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el tratamiento previo con ozono comprende el paso de ozono a una solución de dichas alfa-olefinas en una cantidad del 0,005 al 5,0% molar aproximadamente.

10. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque dicha conversión parcial es a un nivel del 75 al 95% de completamiento aproximadamente.

15. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque cada una de las operaciones de reacción se lleva a cabo dentro de unos valores de temperaturas comprendidos entre -6,7 y 15,6°C aproximadamente y durante un periodo de 1 a 15 minutos aproximadamente.

20. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso se emplea en la primera operación a un nivel del 75 al 95% molar aproximadamente, basado en el peso del material inicial olefínico.

25. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque dicha conversión parcial se efectúa a un nivel del 77 al 90% aproximadamente de completamiento.

30. 10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 7ª, caracterizado porque cada una de las operaciones



de la reacción se lleva a cabo dentro de un nivel de temperaturas de  $-3,89^{\circ}\text{C}$  a  $1,7^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, durante un periodo de 3 a 10 minutos aproximadamente.

- 11<sup>a</sup>.- Procedimiento continuo de preparación de bromuros alquílicos, de perfeccionada estabilidad mediante la adición de radicales libres de bromuro de hidrógeno a alfa-olefinas que tengan de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente, y que incluyan una pequeña cantidad de olefinas vinilidénicas ramificadas, empleando dicho procedimiento una serie de sistemas de recirculación de baños dominantes, caracterizado porque comprende las operaciones de pasar a un primer sistema de recirculación de baños dominantes una corriente de alfa-olefinas que contiene del 0,005 al 5,0% molar aproximadamente de un iniciador de radicales libres ozónido y una corriente del 75 al 95% molar aproximadamente de bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso, basado en el peso de las alfa-olefinas; reaccionar dichos reactivos bajo condiciones de vigoroso mezclado durante un tiempo de permanencia medio dentro de dicho sistema de recirculación de baños dominantes de 1 a 15 minutos aproximadamente, formándose así un producto de reacción de bromuro alquílico parcialmente convertido, oscilando la temperatura dentro de dicho primer sistema de recirculación de baños dominantes entre  $-6,7^{\circ}$  y  $15,6^{\circ}\text{C}$  aproximadamente; recircular la corriente de reacción dentro del primer sistema citado de recirculación de baños dominantes, a un ritmo de 20 a 100 veces aproximadamente el ritmo de la alimentación inicial al sistema;
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

307538

- 54 -



- retirar continuamente una corriente de dicho producto de reacción parcialmente convertido del primer sistema de recirculación de baños dominantes citado y pasar la mencionada corriente retirada de producto de reacción parcialmente convertido a un segundo sistema de recirculación de baños dominantes concurrente y simultáneamente con una corriente de bromuro de hidrógeno anhidro gaseoso, cuyo bromuro de hidrógeno se añade en una cantidad suficiente para completar la reacción de conversión; reaccionar los citados reactivos bajo condiciones de vigoroso mezclado durante un tiempo de permanencia medio dentro del segundo sistema mencionado de recirculación de baños dominante de 3 a 15 minutos aproximadamente, oscilando la temperatura dentro de dicho segundo sistema de recirculación de baños dominantes entre  $-6,7^{\circ}$  y  $15,6^{\circ}\text{C}$  aproximadamente; recircula la corriente de reacción dentro del segundo sistema mencionado de recirculación de baños dominantes a un ritmo de 10 a 30 veces aproximadamente al ritmo de adición de dicha corriente de reacción retirada, desde el primer sistema de recirculación de baños dominantes al segundo; retirar continuamente una corriente de producto de reacción completamente convertido del segundo sistema mencionado de recirculación de baños dominantes; y recuperar el citado producto de reacción de bromuro alquílico.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- 12<sup>a</sup>.- Procedimiento, según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque la materia prima alfa-olefínica contiene del 0,01 al 0,3% molar aproximadamente de un iniciador de radicales libres ozónido.
- 30.



13ª.- "Procedimiento continuo de preparación de bromuros alquídicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

5. Esta memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 DIC 1954

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY.-

GOMEZ ACEBO Y MODEST

307538

ESCALA VARIABLE

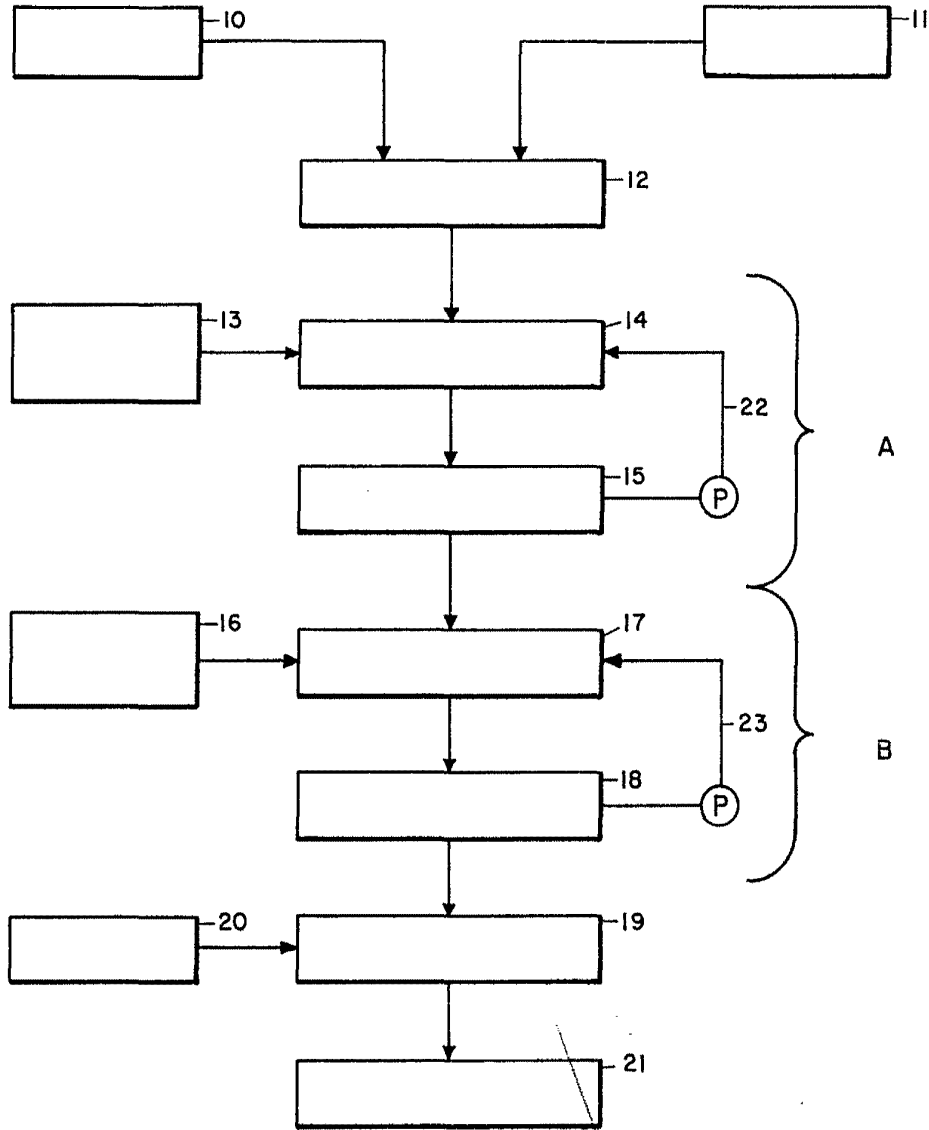


FIG. 1

~~REGISTERED TRADE MARK~~  
~~TRADE MARK~~