

PATENTE DE INVENCION.

Your Case 861-R.

307539



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de preparación de bromuros
alquílicos predominantemente primarios"

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

Esta invención se relaciona con un procedi-
miento de conversión de hidrocarburos olefínicos a
bromuros alifáticos. Mas específicamente, se relacio-
na la invención con un procedimiento de hidrohalogena-
5. ción que implica la adición de bromuro de hidrógeno -



al enlace doble terminal de olefinas alfa de cadena larga que contienen mas de 3 átomos de carbono.

- Las reacciones que incluyen olefinas y bromuro de hidrógeno son en general conocidas, citándose ampliamente en los libros de texto ordinarios sobre química orgánica. Es sabido, por ejemplo, que la adición de ácidos halógenos a hidrocarburos terminalmente insaturados sigue en general la regla de Markownikoff. Esta regla afirma que el halógeno se fijará al átomo de carbono que posea el menor número de átomos de hidrógeno. A esto se hace referencia ordinariamente por adición iónica o normal.
- 5.
- 10.

- Es sabido también que la adición de bromuro de hidrógeno puede hacerse de manera que tenga lugar en el sentido inverso si se hallan presentes peróxidos. Esto se conoce por "efecto de peróxidos" y permite que el átomo de halógeno se fije al átomo de carbono que tiene mayor número de átomos de hidrógeno. Este último procedimiento recibe a veces la denominación de adición anormal o de radicales libres.
- 15.
- 20.

- La formación de varias formas isómeras de bromuros alifáticos es inevitable independientemente de que se intente una reacción de adición normal o anormal. Aunque el arte anterior ha sido desarrollado hasta el punto en que es posible controlar o dirigir parcialmente la reacción de haluros de hidrógeno y olefinas para favorecer la preparación de bromuros alifáticos primarios o secundarios, hasta ahora no ha sido posible controlar la adición de bromuro de hidrógeno a olefinas alfa a fin de obtener, si se desea, bromuros alifáticos primarios con solo una can-
- 25.
- 30.

307539



tividad muy insignificante de bromuros alifáticos secundarios.

- De acuerdo con una teoría publicada, tanto las reacciones de adición iónicas como de radicales libres
5. ocurren simultáneamente y compiten entre sí en cualquier sistema de reacción de olefina-bromuro de hidrógeno que tenga por resultado la formación de cantidades indeterminadas de bromuros primarios y secundarios. Conjuntamente con esta teoría, se ha supuesto hasta ahora que
10. una elevada concentración de bromuro de hidrógeno en el sistema de reacción favorecía la formación de bromuro alifático secundario menos estable y por consiguiente menos deseable. Una creencia consiguiente ha sido la de que a fin de favorecer la formación de bromuros alifáticos primarios mas estables y por consiguiente mas
15. deseables, era necesaria una baja concentración de bromuro de hidrógeno.

- Se ha descubierto ahora, contrariamente a lo que se esperaba, que una elevada concentración del reactivo bromuro de hidrógeno en la mezcla de reacción con
20. olefina alfa favorece la formación de bromuros alifáticos primarios y no la formación de bromuros secundarios. Este resultado sorprendente y completamente inesperado ha hecho posible ahora, de acuerdo con el procedimiento
25. aquí descrito, convertir olefinas alfa casi exclusivamente en bromuros alifáticos primario. Es conocida la mayor estabilidad térmica de los bromuros primarios sobre los bromuros secundarios.

- Un objeto principal de esta invención es la
30. provisión de un procedimiento de conversión de hidrocar



buros alfa-olefínicos en bromuros alifáticos primarios.
Otro objeto es la provisión de un nuevo procedimiento -
de reacción de hidrocarburos alfa-olefínicos con bromu-
ro de hidrógeno bajo condiciones específicas que favo -
5. rezcan la formación de bromuros alifáticos primarios y
supriman la formación de bromuros alifáticos secundarios.
Estos y otros objetos de la presente invención resulta-
rán evidentes para los expertos en la materia mediante
una atente lectura de la siguiente descripción detalla-
10. da.

La figura 1. es una enumeración esquemática de
operaciones que describe las diversas operaciones del -
procedimiento incluyendo la zona de reacción para el con-
tacto de la materia prima alfa-olefínica objeto de hidro
15. bromación con un catalizador de radicales libres, un sis-
tema de recirculación de baño dominante que incluye una
zona de reacción en la que se reacciona bromuro de hidró-
geno con la mezcla de olefina-catalizador de radicales -
libres formando una mezcla de reacción, una porción de
20. la cual se recircula de nuevo a través de un cambiador -
de calor, y una porción de la cual se pasa a una zona de
purificación para los bromuros alquílicos, seguido de
recuperación del deseado producto final.

De acuerdo con la presente invención, es posi -
25. ble preparar bromuros alifáticos primarios reaccionando
un exceso estequiométrico de bromuro de hidrogeno con un
hidrocarburo alfa-olefínico que contenga mas de 3 átomos
de carbono, bajo suficiente presión para disolver el ex-
ceso de bromuro de hidrógeno en la olefina alfa. Ambas -
30. condiciones han resultado ser esenciales para la presente



invencción. Es decir, que el uso de un exceso de bromuro de hidrógeno sin suficiente presión para disolver el bromuro de hidrógeno en la olefina alfa no es suficiente. Es necesario que el bromuro de hidrógeno excesivo se emplee también, y que se disuelva en la solución de reacción empleando suficiente presión dentro del sistema de reacción.

El exceso molar de bromuro de hidrógeno en la solución de reacción puede alcanzar unos límites muy amplios. Así, el exceso molar de bromuro de hidrógeno puede variar entre el 10 y el 500% aproximadamente. Un preferido exceso molar es del orden del 25 al 200% aproximadamente.

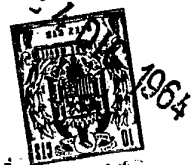
De acuerdo con la presente invencción el bromuro de hidrógeno puede emplearse como gas o líquido, pero el bromuro de hidrógeno anhidro es una forma preferida del reactivo para la presente invencción. Además, la fuente del bromuro de hidrógeno no es crítica para la invencción y de hecho se considera la posibilidad de emplear cualquier fuente, incluyendo su preparación mediante un bien conocido procedimiento de combustión de bromo.

Las olefinas que pueden tratarse de acuerdo con la presente invencción son las que contienen por lo menos 3 átomos de carbono. De acuerdo con una versión preferida, pueden emplearse hidrocarburos alfa-olefínicos líquidos que contengan de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente. Ejemplos incluyen al deceno, dodeceno, tetradeceno, exadeceno, octadeceno y eicoseno. Las olefinas pueden obtenerse de cualquier fuente e incluyen productos de cracking catalítico y térmico de petróleos, así



- como los obtenidos por deshidrogenación de los corres -
pondientes hidrocarburos parafínicos o mediante deshi -
dratación de alcoholes. También pueden emplearse las de
nominadas olefinas alfa de acumulación etilénica. Estos
5. compuestos se preparan típicamente pasando etileno a
aluminio trialquílico a una temperatura de 100 a 200°C.
aproximadamente y a presiones atmosféricas o superiores,
durante un periodo comprendido entre varios minutos y
una hora o más. Generalmente, se obtienen así mezclas -
10. de olefinas alfa de varias y predeterminadas longitudes
de cadena, pero son preferibles para su empleo en esta
invención las que contienen de 10 a 20 átomos de carbo-
no aproximadamente. También pueden emplearse en el pre-
sente procedimiento olefinas alfa puras.
15. Los requisitos sobre presión no se limitan rí-
gidamente a ninguna cifra absoluta. La presión depende-
rá de variables tales como la magnitud del exceso de -
reactivo bromuro de hidrógeno y la temperatura a la que
se efectúa la reacción. Las presiones generalmente em -
20. pleadas oscilan entre 0,7 y 28,12 kilos/centímetro cua-
drado aproximadamente. Es generalmente preferible efec-
tuar la reacción bajo presiones que oscilen entre 1,05
y 7,03 kilos/centímetro cuadrado aproximadamente. En
términos generales, puede decirse que un incremento en
25. la presión tiende a favorecer una superior relación de
primario a secundario. Se ha observado también que un
incremento en la temperatura tiende a favorecer la dis-
minución de la relación de primario a secundario. Es -
por estas observaciones por lo que la presente inven -
30. ción no puede limitarse rígidamente a cifras absolutas

307539



aparte de los valores utilizables y preferidos antes -
especificados. Para cualquier caso determinado, el re-
quisito sobre presión puede establecerse con un mínimo
de experimentación.

5. La temperatura de la reacción deberá mante-
nerse entre $-6,66$ y $97,78^{\circ}\text{C}$. aproximadamente y prefe-
riblemente entre $-3,89$ y $7,23^{\circ}\text{C}$.

- La presente invención requiere la presencia
de un iniciador de radicales libres durante la adición
10. del bromuro de hidrógeno a la materia prima alfa-olefí-
nica objeto de tratamiento. Aunque puede emplearse -
cualquier iniciador de radicales libres, tales como
peróxidos, incluyendo por ejemplo al peróxido butílico
terciario, es preferible emplear ozono. El ozono puede
15. obtenerse o formarse de cualquier manera conveniente.

Por ejemplo, el ozono formado por paso de oxígeno a -
través de una descarga eléctrica silenciosa es satis-
factorio para su empleo en el presente procedimiento.

- Puede prepararse un iniciador de radicales -
20. libres ozónido pasando ozono a una materia prima alfa-
olefínica líquida. La temperatura de la olefina líqui-
da durante la adición del ozono puede variar entre -
 $-12,22$ y $71,11^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, sin ningún efecto -
apreciable sobre la subsiguiente reacción con bromuro
25. de hidrógeno. Se ha observado que la reacción para for-
mar el ozónido progresa rápida y suavemente. Normalmen-
te, todo el ozono gaseoso pasado a la olefina alfa lí-
quida reacciona rápidamente con ella. Esta observación
es demostrable por cuanto los gases superiores del oxí-
30. geno ozonizado pasado a través de una olefina no dan



ensayo de oxidación cuando se burbujean a través de una solución de yoduro potásico.

- Aunque las subsiguientes operaciones de hidrobromación progresarán cuando se empleen cantidades de ozono superiores por ejemplo a un 6% molar aproximadamente y superiores, el resultado neto es solo el consumir unas mayores cantidades de la materia prima olefínica inicial. Por consiguiente, deberá emplearse el grado mínimo de formación de ozónido que sea necesario para catalizar la adición de radicales libres. Se ha observado que al añadirse 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. Es preferible emplear del 0,01 al 0,6% molar de ozono aproximadamente. La olefina alfa convertida a ozónido se pierde esencialmente para el deseado producto de reacción monobromuro alquílico, lo cual subraya el hecho de que deben formarse los mínimos porcentajes molares posibles que sean suficientes para catalizar la reacción de adición de bromuro de hidrógeno. Los porcentajes molares anteriormente señalados se basan en el peso de la materia prima olefínica inicial.

- La anterior explicación describe la formación de un iniciador ozónido in situ en la corriente de reacción. También se dispone de un excelente método alternativo. El iniciador ozónido puede prepararse introduciendo la requerida cantidad de ozono en una corriente auxiliar de una materia prima alfa-olefínica para formar el ozónido y llevar luego la corriente auxiliar que contiene el iniciador ozónido a la masa de materia prima ole-



- fínica a hidrobromar. La consideración importante es la de que es esencial para la reacción de adición un iniciador de radicales libres. En el caso del ozónido, es menos importante el que aquel se forme in situ en toda
5. la cantidad de la materia prima alfa-olefínica o que se preforme separadamente en una corriente auxiliar de defina y se lleve a la zona de reacción de hidrobromación. Además, es posible almacenar los ozónidos u olefinas que contengan cantidades efectivas del iniciador
10. ozónido en recipientes metálicos durante periodos prolongados, sin ninguna reducción aparente en la actividad de los radicales libres.

- De acuerdo con la presente invención, la reacción de adición anti-markownikoff de bromuro de hidrógeno a olefinas alfa en presencia de un catalizador o iniciador de radicales libres se efectúa rápidamente en
15. cualquier sistema de reacción cuyos materiales de construcción no inhiban ni contaminen la reacción de radicales libres y que puedan proporcionar una buena transferencia de masa entre el bromuro de hidrógeno y la olefina alfa. El sistema de reacción deberá poderse mantener
20. también bajo presiones.

- Es también esencial para la presente invención el que los reactivos se pongan en contacto muy íntimo a fin de que la reacción progrese tan rápidamente como se desee. En consecuencia, han de establecerse medios para reaccionar el bromuro de hidrógeno y la olefina alfa bajo unas condiciones de mezclado muy vigoroso. Puede emplearse en la práctica de la presente invención
25. cualquier unidad de reacción diseñada para mezclar efi-
- 30.

307539



cientemente los reactivos y favorecer la transferencia de calor y masa. Sin embargo, un medio preferido para llevar a cabo la presente invención es el efectuado con un sistema de recirculación de baños dominantes, que mas adelante se describe, porque únicamente él combina un volumen reducido del equipo con una adecuada capacidad de separación de calor. Como la reacción olefina-bromuro de hidrógeno es elevadísima exotérmica, una adecuada capacidad de separación de calor representa una importante consideración y el problema se resuelve excepcionalmente bien mediante un sistema de recirculación de baños dominantes. A los efectos de esta invención, un sistema de recirculación de baños dominantes incluye una zona de reacción, un cambiador de calor, una bomba y un ciclo de recirculación.

La presente invención se describirá ahora en general con referencia a una de sus preferidas versiones, ilustrada en la figura 1.

La materia prima alfa-olefínica 10, anteriormente descrita, a hidrobromar, se pone en contacto con una cantidad predeterminada de ozono 11 en una zona de reacción 12. Esto tiene por resultado la formación de una mezcla de reacción que contiene materia prima alfa-olefínica y una pequeña cantidad de un ozónido correspondiente a la materia prima olefínica inicial. La mezcla de reacción penetra en el sistema de recirculación de baños dominantes por la zona de reacción 14, donde se añade bromuro de hidrógeno 13, preferiblemente de modo continuo, en una cantidad considerablemente superior a una relación estequiométrica entre bromuro de hidrógeno y olefina. Se

307539



mantiene una suficiente presión para causar la dis-
olución del bromuro de hidrógeno en la fase de reacción lí-
quida, por ejemplo controlando la contrapresión en la
corriente de salida de bromuro alquílico.

5. Dentro del sistema de baños dominantes, la mez-
cla de reacción de bromuro alquílico pasa a un cambia-
dor de calor 15 y desde este cambiador de calor la mez-
cla de reacción es continuamente separada en dos frac-
ciones, una primera fracción que se recircula a través
10. del conducto 16 a la zona de reacción 14, junto con la
alimentación inicial de material inicial alfa-cléfini-
co, el ozónido y bromuro de hidrógeno, y una segunda
fracción que se retira continuamente y se pasa a una zo-
na de purificación 18.
15. Se añade agua 17 a la zona de purificación 19
para separar el bromuro de hidrógeno disuelto. El pro-
ducto de la reacción bromuro alquílico purificado se re-
cupera luego y se almacena o se usa directamente desde
este punto. La corriente de reacción que contiene al
20. bromuro alquílico, que se retira continuamente del sis-
tema en un punto intermedio al cambiador de calor y a
la zona de reacción puede ser de hecho pulgada del exce-
so de bromuro de hidrógeno de cualquier manera adecua-
da, tal como mediante el método de extracción con agua
25. que se acaba de mencionar. Por ejemplo, puede pasarse o
burbujearse a través del producto de reacción aire, ni-
trógeno o helio.

La temperatura y duración de la reacción en
la unidad de recirculación de baños dominantes están es-
30. trechamente interrelacionadas. Típicamente, la tempera-



tura de la reacción en el sistema de recirculación de bafios dominantes es de $-6,66$ a $47,78^{\circ}\text{C}$. aproximadamente y preferiblemente de $-3,89$ a $7,23^{\circ}\text{C}$. con un tiempo de permanencia medio dentro del sistema de recirculación de uno a 15 minutos aproximadamente. Generalmente, un tiempo de permanencia medio de 3 a 10 minutos aproximadamente se requiere, siendo por consiguiente la duración preferida. Debe entenderse naturalmente que el tamaño del equipo empleado determinará específicamente las condiciones del procedimiento.

La naturaleza exotérmica de la reacción olefina-bromuro de hidrógeno se controla eficientemente recirculando una porción de la mezcla de reacción después de que ha pasado a través del cambiador de calor 15. La porción recirculada de la mezcla de reacción se introduce en la zona de reacción 14 junto con la alimentación inicial de materia prima alfa-olefínica, el bromuro de hidrógeno y el iniciador ozónido. La porción recirculada funciona a modo de trampa de calor absorbiendo el calor de reacción. El ritmo de recirculación de la solución de reacción no deberá ser inferior a unas 20 veces el ritmo de la alimentación inicial (20:1). Puede llegar hasta 200:1, pero se obtienen los mejores resultados cuando el ritmo de recirculación está comprendido entre 40:1 y 150:1 aproximadamente. Una importante consideración es el mantenimiento del control sobre la temperatura de reacción a fin de favorecer la formación del deseado isómero de bromuro alifático primario y mantener el bromuro de hidrógeno en solución con inferiores presiones.

La reacción entre el bromuro de hidrógeno y las

307539



- alfa-olefinas en presencia de sus ozónidos es rápida -
mente efectuada en cualquier reactor que proporcione -
una buena transferencia de masa entre los reactivos. -
Pueden obtenerse unas favorables condiciones de trans-
5. ferencia de masa para la adición de bromuro de hidróge-
no burbujeando éste en forma gaseosa a través de una
mezcla de olefina-ozónido empleando un distribuidor de
gas de placa porosa para asegurar que las pequeñas bur-
bujas de gas tengan por resultado un gran área de in-
10. terfase. Una vigorosa agitación de la fase líquida in-
crementa también la transferencia de masa y ayuda a -
mantener unas bajas temperaturas de reacción. Para lle-
var a cabo eficazmente la reacción de adición de bromu-
ro de hidrógeno son útiles unos reactores simples pro-
15. vistos de medios para introducir y distribuir el bromu-
ro de hidrógeno, así como reactores de baños dominan-
tes y columnas de paredes humedecidas.

- El catalizador ozónido de radicales libres -
es susceptible de contaminación por ciertos agentes re-
20. ductores. Por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno, dióxido
de azufre y óxido nítrico contaminan rápidamente el
catalizador ozónido y resulta un bajo completamiento -
de la hidrobromación, acompañado de una desviación ha-
cia productos bromuros alquílicos "normales" menos es-
25. tables. La reacción de hidrobromación de "radicales li-
bres" es muy sensible también a la presencia de cier-
tos materiales de construcción en el equipo de la reac-
ción. El cobre, por ejemplo, como material de construc-
ción del reactor o cuando se expone a los reactivos de
30. cualquier manera, se ha observado que dá lugar a unos



- resultados insatisfactorios en cuanto a completamiento de la bromación. La presencia de metales ferrosos, concretamente acero inoxidable, tiene también por resultado una reducción del completamiento de la reacción. A
5. presiones incrementadas, el completamiento de la reacción en presencia de estos metales descendió a niveles tan bajos como del 85%, con incrementada formación de productos bromuros secundarios y decoloración de los productos. El níquel, vidrio, acero revestida de vidrio
10. y cloruro de polivinilo se ha observado que evitan o reducen al mínimo los citados efectos nocivos y constituyen los materiales preferidos para la fabricación del equipo a emplear en la práctica del presente procedimiento.
15. Los siguientes ejemplos se realizaron de acuerdo con el preferido procedimiento antes descrito, empleando un sistema de recirculación de baños dominantes. En cada caso, la composición alfa-olefínica de la materia prima inicial se trató pasando a través de
20. ella una corriente de oxígeno que contenía ozono para preparar el nivel de ozónido representado en la tabla 1. La mezcla de reacción olefina-ozónido se introdujo dosificada y continuamente en un sistema de recirculación de baños dominantes, consistente en este caso en
25. una bomba centrífuga, un cambiador de calor y las necesarias tuberías de recirculación. Se introdujo dosificada en el reactor bromuro de hidrógeno gaseoso - anhídrido a un ritmo que diese una relación molar superior a 1:1 entre bromuro de hidrógeno y alfa-olefina.
30. El exceso de bromuro de hidrógeno se disolvió en la so



lución de reacción proporcionando una elevada concentración de la misma mediante control de la presión dentro del sistema. Empleando las condiciones expuestas en la tabla 1, se obtuvieron bromuros primarios con virtualmente exclusión de bromuros secundarios.

T A B L A I

	<u>Ejemplos</u>				
	I	II	III	IV	V
Composición olefínica.					
Olefina alfa	93.2%	93.2%	93.4%	93.4%	93.4%
Olefina vinilidénica	4.2%	4.2%	4.5%	4.5%	4.5%
Constitutivos parafínicos.	2.4%	2.4%	1.7%	1.7%	1.7%
Nivel de ozónido, % molar	0.4%	0.4%	0.4%	0.5%	0.5%
Relación molar bromuro de hidrógeno/olefina					
Mole Ratio	1.25	1.5	1.4	1.6	1.6
Exceso molar de bromuro de hidrógeno en solución	25.0%	50.0%	40.0%	60.0%	60.0%
Temperatura					
En la entrada del cambiador térmico	-1,11°C	-1,11°C	-1,11°C	-1,11°C	-1,11°C
En la salida del cambiador térmico	-3,89°C	-3,89°C	-3,89°C	-3,89°C	-3,89°C
Presión					
En la salida del cambiador térmico, K/cm ² +	0,7	1,76	1,76	1,76	1,76
Composición del producto					
Bromuro primario	92.4%	93.3%	93.5%	93.0%	93.0%
Bromuro secundario	1.6%	1.1%	1.8%	1.1%	1.4%
Hidrocarburo parafínico	1.7%	1.7%	1.2%	1.2%	1.2%

30753924



Olefina	1.3%	2.0%	0.8%	2.1%	1.9%
Bromuro vinilidénico	3.0%	1.9%	2.7%	2.6%	2.6%
Relación entre primario y secundario	58:1	85:1	52:1	85:1	66:1

+ K/cm2 = Kilos por centímetro cuadrado.

Aunque esta invención se ha descrito con referencia a ciertas versiones, no se halla limitada en tal sentido. Resultarán evidentes para los expertos en la materia variaciones y modificaciones de la presente invención, que podrán efectuarse sin apartarse del espíritu y ámbito de la misma.

5.

N O T A

10. 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

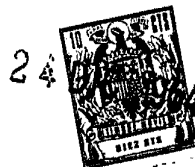
15. solicitud de patente presentada en EE.UU. de A. con fecha 26 de Diciembre de 1.963 bajo el número 333.576 - acogién dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo

20. que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento de preparación de bromuros alquílicos predominantemente primarios", caracterizándose - por lo siguiente:

1A.- "Procedimiento de preparación de bromuros

25. alquílicos predominantemente primarios", caracterizado -

307539



5. porque comprende la reacción, con mezclado íntimo, de un hidrocarburo alfa-olefínico que contenga mas de 3 átomos de carbono con una proporción considerablemente superior a una relación estequiométrica de bromuro de hidrógeno, en presencia de un iniciador de radicales libres, mientras se emplea suficiente presión para disolver una cantidad suficiente del exceso de bromuro de hidrógeno para establecer en la solución de reacción líquida un exceso molar del 10 al 500% molar aproximadamente de bromuro de hidrógeno.

10. 2ª.- Procedimiento de preparación de bromuros alquílicos, predominantemente primarios, en el que se reacciona un hidrocarburo alfa-olefínico que contenga de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente con bromuro de hidrógeno bajo condiciones que favorezcan una adición anormal del bromuro de hidrógeno, caracterizado porque comprende la reacción, con íntimo mezclado, de dicho hidrocarburo alfa-olefínico con una cantidad considerablemente superior a una relación estequiométrica de bromuro de hidrógeno, y empleando suficiente presión para disolver el exceso de bromuro de hidrógeno, a fin de establecer en la solución de reacción líquida un exceso molar del 10 al 500% molar aproximadamente de bromuro de hidrógeno.

15. 20. 25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque incluye la reacción de dicho hidrocarburo alfa-olefínico con el citado bromuro de hidrógeno en presencia del 0,005 al 5,0% molar aproximadamente de un iniciador de radicales libres ozónido.

30. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,

307539



caracterizado porque el iniciador de radical ozónido se encuentra presente a un nivel comprendido entre el 0,01 y el 0,6% molar aproximadamente.

5. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura de reacción se mantiene entre -6,66 y 37,77°C.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la temperatura se mantiene entre -3,89 y 7,23°C. aproximadamente.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el exceso molar del bromuro de hidrógeno en la solución de reacción es del 25 al 200% aproximadamente.

15. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la presión se mantiene dentro del orden de 0,7 a 28,12 Kilos/centímetro cuadrado aproximadamente.

20. 9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª caracterizado porque la presión se mantiene dentro del orden de 1,05 a 14,06 Kilos/centímetro cuadrado aproximadamente.

25. 10ª.- Procedimiento de preparación de bromuros alquílicos predominantemente primarios en el que se lleva a cabo la conversión continua de olefinas alfa, que contienen de 10 a 20 átomos de carbono aproximadamente, a bromuros alifáticos primarios, caracterizado porque comprende las operaciones de tratar dichas olefinas alfa con ozono para formar un producto de reacción que contenga olefinas alfa sin reaccionar y del 0,005 al 5,0% molar aproximadamente de un iniciador ozónido de radicales

30.

307539

24



- libres; pasar dicho producto de reacción a un sistema de recirculación de baños dominantes, que se mantiene bajo presión, simultáneamente con una corriente de bromuro de hidrógeno, introduciéndose el bromuro de hidrógeno en el sistema en una proporción superior a una relación estequiométrica entre bromuro de hidrógeno y la citada alfa olefina; reaccionar dichos reactivos bajo condiciones de vigoroso mezclado durante un tiempo de permanencia medio dentro del citado sistema de recirculación de baños dominantes de uno a 15 minutos aproximadamente, oscilando la temperatura entre $-6,66$ y $37,77^{\circ}\text{C}$ aproximadamente; recircular la corriente de reacción dentro del citado sistema de recirculación de baños dominantes a un ritmo de 20 a 200 veces superior, aproximadamente, al ritmo de alimentación inicial en el sistema; retirar una corriente de la solución de reacción de dicha corriente de recirculación; y recuperar el producto de reacción bromuro alifático.
- 5.
- 10.
- 15.

- 11ª.- Procedimiento según la reivindicación -
20. 10ª, caracterizado porque dicha corriente retirada de solución de reacción es tratada con agua para separar todo bromuro de hidrógeno sin disolver.

- 12ª.- Procedimiento según la reivindicación -
25. 10ª, caracterizado porque el tiempo de permanencia dentro del sistema de recirculación es de un promedio de 3 a 10 minutos aproximadamente.

- 13ª.- Procedimiento según la reivindicación -
30. 10ª, caracterizado porque la relación de recirculación dentro del sistema de recirculación de baños dominantes es de 40:1 a 150:1 aproximadamente.

307539



14ª.- Procedimiento según la re-acción
 10ª, caracterizado porque el iniciador de radicales
 libres ozónido se halla presente a un nivel del 0,01
 al 0,6% molar aproximadamente, y la temperatura se -
 5. mantiene entre -3,89 y 7,23°C. aproximadamente.

15ª.- "Procedimiento de preparación de bromu-
 ros alquílicos predominantemente primarios"; tal y co-
 mo queda substancialmente descrito en la presente Le-
 moria, y en el adjunto dibujo.

10. Esta memoria consta de veinte hojas escritas
 a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 DIC 1964

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

307539



ESCALA VARIABLE

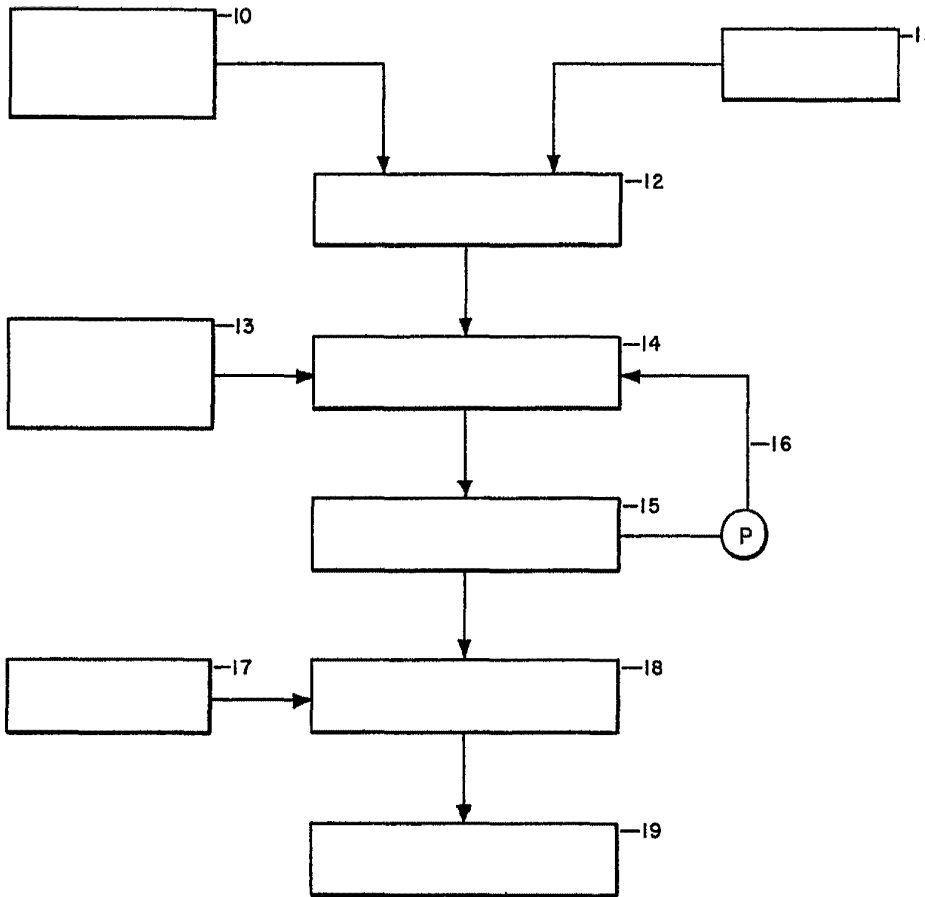


Fig. 1

24 DIC 1964
Madrid
GOMEZ ACEBO Y MODA