

P - 33.461

EP-66-210



332722

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EL PASO PRODUCTS COMPANY,

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 7th Street y North Grant Street, Odessa,  
Tejas, Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ALFA, OLEGA-  
ALQUILLENODIAMINAS"

22-6-1.967

- 1 -

**POOR  
QUALITY**



Este invento se refiere a la producción de diaminas alifáticas y, más particularmente a un procedimiento nuevo y mejorado para la producción de diaminas alifáticas de acuerdo con un procedimiento de etapas múltiples, que se adapta bien a operaciones en escala industrial.

Como se sabe bien, la industria del nylon ha adquirido un papel de enorme importancia comercial, lo cual se debe, en gran medida, a las singulares características de las resinas del tipo de la poliamida que convierten a ésta en sumamente valiosas para usarse en una amplia variedad de aplicaciones comerciales. La demanda constantemente creciente de productos del tipo de nylon ha promovido, consecuentemente, una demanda de gran extensión comercial para contar con procedimientos factibles para la obtención de intermediarios de nylon y, especialmente, alquileno diaminas. Estos últimos materiales son, por supuesto, básicos para la preparación de las diversas calidades de nylon y, en consecuencia, una gran proporción de los esfuerzos de investigación industrial se han destinado a idear procedimientos mejorados para lograr su síntesis en forma económica.

Sin embargo, los procedimientos que se han empleado habitualmente hasta ahora, para la producción de poliaminas de alquileno, de modo uniforme se han caracterizado por adolecer de inconvenientes que hacen disminuir en forma considerable la conveniencia de que se los use de una manera comercial. A modo de ejemplo de las desventajas más importantes que se encuentran en los procedimientos anteriores, pueden mencionarse, en particular, el rendimiento relativamente bajo del producto diamina que se desea, el cual,



en muchos casos, ha sido intolerable; la marcada tendencia a formar productos secundarios indeseables, por ejemplo, compuestos de amino secundario y terciario; el alto costo de los materiales de partida, de los catalizadores, del equipo del proceso, etc. Además, se ha tropezado con inconvenientes a causa de las rigurosas condiciones del proceso, que deben observarse para llevarlo a cabo de una manera eficaz, los prolongados tiempos de reacción que se requieren, las dificultades asociadas a la recuperación y purificación del producto, etc. Como resultado de lo anterior el producto amina que se desea puede obtenerse invariablemente, aunque en cantidades limitadas y a base de costos relativamente altos.

Por ejemplo, muchos de los procedimientos que se han empleado hasta ahora para la producción de diamina de alquileno incluyen entre otras, y como una etapa de manipulación esencial, la reducción catalítica de un dinitrilo de olefina en la diamina correspondiente. Como representativos de los procedimientos anteriores figuran los que implican, en serie, la formación de un dihaloalcadieno por la dimerización del haluro de alquencilo correspondiente y terminalmente insaturado; la hidrogenación del dihaloalcadieno, para proporcionar el dihaloalcano, y el tratamiento del dihaloalcano con un cianuro metálico, para formar el dinitrilo intermediario. En seguida, este último material se reduce catalíticamente con hidrógeno para producir la diamina conveniente. De manera significativa, los procedimientos del tipo anterior, según se ha descubierto, están sujetos a múltiples desventajas, como las que se describen previamente, y que incluyen un bajo rendimiento del produc-



to y la formación de productos secundarios. Empero, es posible que la desventaja suprema sea la inherente al procedimiento mismo, por el hecho de que las etapas adicionales consistentes en la formación de dinitrilo y en la reducción de éste tengan que involucrarse necesariamente. El aumento en la carga económica que se impone en esas condiciones, como es fácilmente evidente, resulta tan prohibitivo en algunos casos que el hecho de mantener con éxito las ventajas comerciales de la competencia disminuye seriamente y a menudo se pierde por completo.

Dentro de los esfuerzos que se han hecho para superar o atenuar los inconvenientes anteriores, y otros afines investigadores previos han recurrido a diversas técnicas paliativas, por ejemplo a mejoras en el procedimiento que se describe con anterioridad, en tanto que otros han ocurrido a procedimientos materialmente distintos. Sin embargo, sin tener en cuenta los refinamientos y/o los procedimientos alternativos particulares que se han propuesto hasta ahora, solo se ha obtenido un éxito comercial limitado, con el resultado de que aún subsiste un área considerable para mejoras.

En consecuencia, un objetivo del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento, nuevo y mejorado, para preparar diaminas alifáticas, por el cual las dificultades con que hasta ahora se ha tropezado se eliminan o se atenúan de otro modo, cuando menos a un grado considerable.

Un objetivo más del presente invento estriba en suministrar una síntesis de etapas múltiples, nueva y mejorada, para formación de valiosas diaminas alifáticas y, en



particular, hexametilendiaminas, por la cual se obtienen  
excelentes rendimientos y conversiones, sin una formación  
excesiva de reacciones secundarias interferentes, de mane-  
ra de lograr un procedimiento integrado y económicamente  
5 atractivo.

El procedimiento del presente invento depara varias  
ventajas no encontradas en las reacciones de la técnica an-  
terior que se enumeran previamente. La reacción de combina-  
ción de éste invento suministra un sistema integrado, que  
10 emplea cuatro etapas sencillas de procedimiento, que no re-  
quieren del uso de un equipo de reacción caro y estorboso.  
Además, cada una de las etapas proporciona una cantidad se-  
lectiva del producto que se desea, en forma materialmente  
pura. Además, los productos que se forman en las reaccio-  
15 nes son fácilmente susceptibles de recuperarse y aislarse  
para entrar en la siguiente etapa, o de volver al ciclo,  
al sistema de reacción, para la operación continua del pro-  
cedimiento general.

Otros objetivos y ventajas afines del presente in-  
20 vento se harán evidentes en la siguiente descripción del  
mismo.

El hecho de alcanzar los objetivos anteriores, y  
otros afines, se hace posible según el presente invento,  
el cual, en sus aspectos más amplios incluye la circunstan-  
25 cia de deparar un procedimiento nuevo y mejorado para la  
producción de alpha, omega-alquileno-diaminas y, en espe-  
cial, de hexametilendiaminas; y que consiste, sucesiva-  
mente en:

(1) la oxi-deshidro-halogenación de un hidrocarbu-  
30 ro alifático saturado que tiene, cuando menos, dos átomos

29 JUL



de carbono, con unhaluro de hidrógeno y con un gas que contiene oxígeno, para producir un haluro alílico:

(2) la condensación del haluro alílico con una olefina, para formar un alpha, omega-alcadieno;

5 (3). la hidrobromuración del alcadieno, para preparar el correspondiente alpha, omega-dibromoalcano; y

(4) la amonolisis del dibromoalcano, para producir el correspondiente producto diamina bprimaria de alquile-

10 De acuerdo con el descubrimiento que constituye la base del presente invento, se ha encontrado que el apego escrito a cada una de las etapas anteriores y en la secuan-  
15 cia cronológica que se especifica, hace posible la obtención del producto diamina en rendimientos que hasta ahora no se han alcanzado. Aunque hay una tendencia a la forma-  
ción de productos secundarios, en forma de dímeros y de otros materiales de elevado peso molecular, la separación de estos materiales inconvenientes, de la diamina que se desea, por destilación o por otro medio, es mucho más fá-  
20 cil que con los actuales procedimientos convencionales.

En forma adicional, una ventaja significativamente notable del procedimiento del invento reside en utilizar condiciones moderadas de reacción, las cuales no necesitan de un equipo a alta presión (por ejemplo, 280 atmósferas, o más),  
25 dando como resultado una fácil separación de impurezas, lo que se refleja en un cuadro de costos favorable, en comparación con otros procedimientos comerciales. Las implicaciones comerciales de esta característica particular son de primordial importancia solo desde el punto de vista eco-  
30 nómico, para no mencionar las economías adicionales imputa-



bles al hecho de que el producto amina se obtiene en un  
rendimiento excepcionalmente elevado. Sin embargo, debe re-  
calcar que los resultados que depara el presente invento  
dependen, de manera rigurosa, de la observancia de cada una  
5 de las etapas antes indicadas, las cuales se describen en  
detalle considerable en la exposición que sigue.

Con el fin de describir con claridad el procedimien-  
to del presente invento, cada una de las reacciones unita-  
rias decisivas para él se expóndrán por separado en la des-  
10 cripción que sigue.

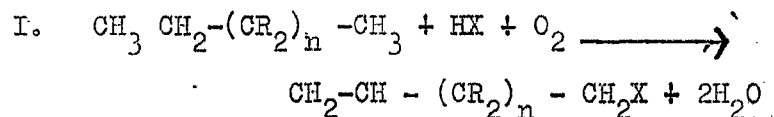
OXI-DESHIDROHALOGENACION DE HIDROCARBUROS  
ALIFATICOS, PARA PRODUCIR HALUROS OLEFINICOS

15 La etapa inicial del procedimiento es la de una oxi-  
deshidrohalogenación que se efectúa en un hidrocarburo ali-  
fático saturado que tiene, cuando menos, dos átomos de car-  
bono. El proceso de la oxi-deshidro-halogenación redunda  
en la deshidrogenación y en la halogenación simultáneas  
20 del hidrocarburo, para formar un compuesto de aluro alílico  
u olefínico. Esta etapa del procedimiento se basa en el  
inesperado descubrimiento de que, en las novedosas condi-  
ciones de la reacción y con los catalizadores que se em-  
plean, ocurre la deshidrogenación así como la oxihalogena-  
25 ción, para producir los aluros alílicos. En reacciones aná-  
logas, que se han llevado a cabo hasta ahora, solo ocurre  
la halogenación del hidrocarburo, en virtud de la reacción  
del oxígeno con el haluro de hidrógeno, en presencia de un  
catalizador de tipo Deacon (por ejemplo el  $\text{CuCl}_2$ ), por lo  
30 cual se produce halógeno elemental. Así pues, las novedosas



condiciones y el catalizador de la etapa inicial del invento permiten la obtención de los haluros alilícos convenientes en una sola etapa.

Se cree que esta etapa del procedimiento se desarrolla de acuerdo con la siguiente ecuación, en la cual R puede ser hidrógeno, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, etc.; X es un átomo de halógeno y n es cero o un número entero.



Los hidrocarburos que se emplean como materiales de partida en esta etapa inicial incluyen hidrocarburos alifáticos saturados que tienen, cuando menos, dos átomos de carbono. Los hidrocarburos que se prefieren en particular incluyen a los de la serie del alcano de cadena recta y de cadena ramificada, que tienen, aproximadamente, de dos a doce carbonos, como los siguientes: etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, etc. Debe observarse, naturalmente que otros substituyentes, que no sean carbono ni hidrógeno, pueden encontrarse presentes mientras sean esencialmente no reactivos y no afecten en forma nociva la reacción de que se trata, en las condiciones que se utilizan en cada una de las reacciones unitarias, es decir: oxi-deshidro-halogenación, condensación, hidrohalegenación y amonólisis. De estos diversos hidrocarburos que constituyen los materiales de partida, el n-propano representa un reactivo preferido, ya que el producto final que resulta de él es el intermediario del nylon sumamente conveniente, o sea la hexametalenodiamida.

Con fines ilustrativos, el procedimiento del presen-



te invento se ilustrará, específicamente, haciendo referencia aln-propano como el hidrocarburo de partida, con la producción correspondiente de cloruro de alilo, 1,5-hexadieno, 1,6-dibromohexano y 1,6-hexametilenodiamina.

5 Sin embargo, debe entenderse que otros hidrocarburos del tipo que se describe pueden emplearse de modo semejante.

10 La alimentación de hidrocarburo reacciona inicialmente con un haluro de hidrógeno y con un gas que contiene oxígeno, en un reactor que se mantiene a una temperatura que varía, aproximadamente, entre 482°C. y 593°C., y, de preferencia, de alrededor de 530°C, en presencia de un catalizador de haluro férrico, por lo cual el haluro de alilo se forma selectivamente por la oxi-deshidro-halogenación.

15 La proporción de los reactivos que se emplean en la reacción de oxi-deshidro-halogenación no constituye, necesariamente, una característica estricta del invento. A este respecto, la proporción de los reactivos puede variar desde proporciones estequiométricas, aproximadamente, hasta un exceso de uno o más de los reactivos, según el resultado que se persiga.

20 El reactivo haluro de hidrógeno puede ser cualquiera de los aluros de hidrógeno, entre los que se incluye a los siguientes: cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, yoduro de hidrógeno o fluoruro de hidrógeno; el haluro de hidrógeno se introduce en la reacción como un gas anhidro. Sin embargo, el cloruro de hidrógeno es el reactivo preferido para esta etapa del procedimiento.

30 El reactivo oxígeno puede estar presente como oxi-



geno libre o como oxígeno elemental, o bién, en mezcla con diluyentes inertes como el nitrógeno. Una forma particularmente conveniente del reactivo oxígeno consiste en una corriente de aire, pues se obtiene con facilidad y es barata. Empero, el oxígeno elemental subsiste como reactivo preferido si se persigue la pureza.

Un aspecto crítico de la etapa inicial de novedoso procedimiento de este invento radica en el catalizador que se emplee. Se ha descubierto que un sistema catalizador que incorpore a un haluro férrico (por ejemplo, el cloruro, el bromuro, etc,) sobre una base o portador adecuado, es selectivo en la reacción de oxi-deshidro-halogenación, pues tiende a la obtención del haluro alílico que se desea. De preferencia, el catalizador se prepara impregnando un material inerte, que tenga un área superficial considerable con una solución de haluro férrico. Diversos portadores bien conocidos pueden emplearse, como alundón, el gel de sílice, el kieselguhr, la piedra pómez, etc. Un catalizador preferido es el cloruro férrico depositado sobre un portador de alundón. Se incluye, asimismo, dentro del alcance del invento, y presenta una caracterización específica del mismo, el hecho de emplear otras sales férricas, por ejemplo el sulfato férrico, como catalizadores en el procedimiento. Cuando se aplica esta técnica, el sulfato férrico se convierte in situ en cloruro férrico, por la acción del cloro presente en la reacción.

Otro aspecto crítico de la etapa inicial del procedimiento estriba en las temperaturas que se emplean en la reacción. Es esencial que la temperatura que se aplique en el reactor se mantenga superior a la de 482°C., aproximada-



mente, por lo que se refiere a la naturaleza selectiva del proceso que va a llevarse a cabo. Una escala preferida de temperatura es la de 482°C a 593°C., siendo una escala especialmente preferida la de 538°C. a 566°C., aproximadamente. Las temperaturas inferiores a las que se especifican redundan en la formación predominante de los hidrocarburos clorados, en tanto que temperaturas superiores dan como resultado una pirólisis extrema para obtener productos cíclicos.

5  
10  
15  
La presión que se emplee en la reacción puede variar desde la atmosférica, o una proxima a ella, hasta la de 14 a 21 atmósferas, aproximadamente, lo cual depende, naturalmente, de las demás condiciones de la reacción. Lo anterior constituye una característica comercial especialmente atractiva del procedimiento, y sirve para disminuir las dimensiones del equipo y para rebajar los costos de operación.

20  
25  
30  
Al funcionar esta etapa del procedimiento, el catalizador de cloruro férrico se introduce a un reactor y la temperatura se eleva a la que se especifica, a saber, alrededor de 538°C. Posteriormente, el hidrocarburo alifático, el gas haluro de hidrógeno y el oxígeno se introducen en el reactor y se llevan sobre el catalizador, a una temperatura aproximada de 482°C a 593°C. Los reactivos se mantienen a la escala especificada de temperatura por un periodo suficiente para que la reacción se consume y, por lo tanto, los períodos de contacto varían. Empero, se ha descubierto que un tiempo de permanencia de 0,1 a 50 segundos aproximadamente, constituye un tiempo de contacto adecuado siendo especialmente preferido un lapso aproximado de 0,1



a 20 segundos.

La etapa de oxi-deshidro-halogenación, que emplea el catalizador de aluro férrico, puede llevarse a cabo por medio de una capa fluidizada, un reactor de capa móvil, un reactor de capa fija o un reactor de tubo vacío, según convenga. Un reactor particularmente apropiado es el que utiliza la técnica de capa fluidizada, pues el catalizador de haluro férrico es volátil a las temperaturas de reacción del procedimiento. En este aparato, los gases de alimentación pasan por una capa fluidizada del catalizador. En el curso de la reacción el haluro férrico (por ejemplo, el  $FeCl_3$ ) es retirado de la capa y sale con los gases efluentes. Después de salir del reactor, los gases pasan primero por un condensador parcial, en donde se recupera una solución acuosa del catalizador y, subsiguientemente, se rocía de nuevo sobre las partículas calientes de la base. El agua se evapora rápidamente dejando una preponderancia del catalizador sobre la base.

También puede emplearse un reactor de capa móvil, en el cual las partículas del haluro férrico circulan continuamente, empleando un principio de elevación por aire. En la parte superior del elevador, después de que el aire de elevación se ha separado de las partículas de la base, el haluro férrico acuoso de reciclo se rocía sobre la base. Este método no solo sirve para mantener la cantidad correcta de haluro férrico en el reactor, sino que también puede utilizarse como un método efectivo para controlar la temperatura, con solo regular la cantidad del agua de reciclo.

Los componentes pueden premezclarse antes de introducirse en la zona de reacción, o pueden agragarse por se-



parado. Para obtener una mezcla total e íntima de los componentes, sin embargo, es conveniente, por lo general, premezclar antes de la introducción en la zona de reacción. Asimismo, es conveniente en la mayoría de los casos precalentar a los componentes, ya sea por separado o en mezcla, a una temperatura inferior a la temperatura de operación, antes de que se introduzcan en la zona de reacción.

Los productos que salen del reactor comprenden una proporción mayor del haluro de alilo que se desea y de cantidades menores de hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos saturados, hidrocarburos halogenados y haluro de hidrógeno. Los productos de haluro alílico y los productos secundarios pueden recuperarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo, la destilación fraccionaria, la extracción, etc.

El haluro de alilo conveniente, recuperado del reactor catalítico, pasa luego, junto con las impurezas del hidrocarburo halogenado, al segundo reactor, para la reacción de condensación, como se indicará más adelante. Cualquier hidrocarburo olefínico, o material de partida que no haya reaccionado, es decir, el n-propano, puede volver al ciclo a la etapa inicial, después de separarse del haluro de hidrógeno.

Los siguientes ejemplos ilustran los resultados que se obtienen cuando se procede de acuerdo con el método que se describe previamente.

#### EJEMPLO 1

El reactor empleado en este experimento incluía un tubo Vycor que tenía 19 mm de diámetro interior y 1030 mm de largo, con una cavidad para termómetro que baja por el centro de 6 mm de diámetro exterior. El volumen vacío del



reactor se llenó con un catalizador que constaba de cloruro férrico impregnado sobre alundón. El reactor se insertó en un bloque cilíndrico de bronce y aluminio, montado en el interior de un calentador eléctrico.

5 El catalizador introducido en el reactor se preparó saturando alundón con una solución acuosa de cloruro férrico (9,1 por ciento por peso de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), evacuando el exceso de líquido y secando el alundón impregnado en un horno, a  $204^\circ\text{C}$ .

10 n-propano, a razón de 0,75 gramos por minuto, cloruro de hidrógeno, a razón de 0,60 gramos por minuto y oxígeno, a razón de 0,25 gramos por minuto, se hicieron pasar entonces por rotámetros, hasta el cabezal del reactor, en donde se mezclaron y luego siguieron hacia el reactor propiamente dicho. La temperatura del bloque de bronce y aluminio se mantuvo a  $540^\circ\text{C}$ .; la temperatura máxima de la capa catalizadora fué de  $571,5^\circ\text{C}$ ., a una profundidad de capa de 38,10 cm. El tiempo de permanencia fué de 0,1 de segundo.

20 Se recogieron muestras del gas efluente y se analizaron por medio de la cromatografía gaseosa. Se encontró que alrededor del 54% del n-propano se convirtió en productos. Del n-propano que se convirtió, el 73% se destinó a formar propileno, el cual pudo volver al ciclo para ser clorado, el 11,5% se destinó a formar cloruro de alilo y el 1,6% se destinó a formar 1,5-hexadieno. El material de partida recuperado, o sea el n-propano, también volvió al ciclo. El producto cloruro de alilo y el producto diolefina pasaron en seguida a la etapa de condensación.

30



## EJEMPLO II

Este ejemplo es igual al Ejemplo I. salvo que se  
empleó sulfato férrico como catalizador, en lugar del clo-  
ruro férrico. El catalizador se preparó como en el Ejemplo  
5 I. Cuando este catalizador se empleó en la reacción, el  
sulfato férrico se convirtió, in situ, en el cloruro. Las  
condiciones del proceso y los reactivos fueron iguales a  
los del ejemplo previo, así como el reactor. En este ejem-  
plo, la temperatura del conjunto fué de 540,5°C., y la  
10 temperatura máxima de la capa catalizadora fué de 575,2°C.,  
a una profundidad de capa de 41,91 cm.

El análisis del efluente del reactor produjo los si-  
guientes resultados. Aproximadamente el 52% del n-propano  
se convirtió en productos. Del material de partida conver-  
15 tido, el 64% se destinó a formar propileno y el 11,0% se  
destinó a formar cloruro de alilo. Del HCl convertido, el  
50% se destinó a formar cloruro de alilo.

El cloruro de alilo y otro propano clorinado, recu-  
perados en esta etapa, se dirigen en seguida a la segunda  
20 etapa, o etapa de condensación, del proceso.

### CONDENSACION DEL HALURO ALILICO CON OLEFI- NAS PARA PRODUCIR DIOLEFINAS

25 Los haluros alílicos empleados en esta etapa del pro-  
cedimiento incluyen a los compuestos que se obtienen en la  
etapa inicial que se describe anteriormente. Para fines de  
ilustración, y de conformidad con la primera etapa que se  
ha descrito antes, el haluro alílico de partida será el  
30 cloruro de alilo. No obstante, debe entenderse que otros



haluros alílicos, del tipo que se describe previamente ,  
pueden emplearse de modo semejante.

Se han ideado numerosos métodos según los cuales los  
compuestos alílicos pueden convertirse en sus derivados po-  
5 li-insaturados y no-conjugados, entre los que se incluye,  
por ejemplo, la simple condensación del haluro alílico en  
presencia de plata o de cobre, éste último puede suminis-  
trarse en forma sustentada o en forma de polvo. Asimismo  
se ha intentado la deshidrohalogenación del correspondien-  
10 te derivado substituido con halógeno. Sin embargo, los mé-  
todos anteriores y otros afines han demostrado ser insatis-  
factorios, particularmente para operaciones en gran escala,  
en virtud de que los rendimientos obtenidos, en muchos ca-  
sos, son bajos y los reactivos costosos.

De acuerdo con el presente invento, y conforme a la  
15 máxima consecución de sus mejoras, es necesario que la con-  
versión del haluro de alilo, preferiblemente en alpha, ome-  
ga-diolefina, se efectúa por medio de una técnica de piró-  
lisis. Según esta etapa del procedimiento, el haluro de ali-  
20 lo, por ejemplo, el cloruro de alilo, se calienta a una tem-  
peratura superior a la de 482°C., aproximadamente, por un  
breve período de tiempo, en presencia de un exceso de un  
compuesto orgánico que contienen un átomo de hidrógeno  
substituible, por lo cual la reacción formadora de diolefi-  
25 na avanza hasta su consumación esencial. Posteriormente, el  
derivado de diolefina conveniente puede recuperarse con fa-  
cilidad de la mezcla resultante. Los compuestos que contie-  
nen hidrógeno substituible, adecuados para usarse en este  
caso, para que reaccionen con el haluro alílico son, en go-  
30 neral, compuestos orgánicos que tienen, cuando menos, un



átomo de hidrógeno sustituible, y que son estables en presencia del haluro de hidrógeno que se desprende a las elevadas temperaturas de la reacción que se emplean. Como ejemplos particulares de dichos compuestos pueden mencionarse a los de la serie de la olefina, como son los siguientes: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, etc. El material preferido para que reaccione con el cloruro de alilo es el propileno, en la producción final de la hexametilendiamina.

Las proporciones relativas de los componentes respectivos deben ser de tal índole que produzcan una mezcla que comprenda el compuesto orgánico que contiene al átomo de hidrógeno sustituible en exceso con respecto al haluro, de preferencia en un exceso molar de 3 a 1 cuando menos. Resultados óptimos se logran, por ejemplo, cuando se emplea el compuesto orgánico que contiene hidrógeno, es decir, propileno y haluro de alilo en proporciones molares que varían, aproximadamente, de 12:1 a 1:1 y, más preferiblemente, de 10:1 a 2:1. En general, las proporciones más altas del compuesto orgánico que contiene al hidrógeno sustituible producen rendimientos más elevados del producto.

La temperatura empleada para la reacción de pirólisis debe variar, en general, de 454°C. a 593°C. La temperatura particular que se emplee en cada caso depende, entre otros factores, de la naturaleza de los materiales de partida, del período de permanencia, etc. Tratándose del cloruro de alilo y del propileno, las temperaturas preferidas oscilan, por lo general, de 482°C. a 566°C. y, más preferiblemente, de 538°C. a 566°C.



La presión que se emplee en la zona de reacción puede variar, asimismo, en una escala amplia, es decir, desde una subatmosférica hasta una superatmosférica, según convenga. Empero, la presión más efectiva y conveniente para el funcionamiento del proceso, por lo que se refiere al reciclaje de los materiales de partida que no han reaccionado, según se ha descubierto, es la de 3,5 a 21 atmósferas, aproximadamente.

El periodo de permanencia que se requiere para la consumación esencial de la reacción depende, entre otros factores, del grado de conversión conveniente del haluro insaturado, el cual, a su vez, depende de la temperatura y de la naturaleza del haluro. En cuanto a los haluros alifáticos, como el cloruro de alilo, se ha descubierto que la conversión conveniente por pase puede obtenerse en periodos que varían de 0,1 a 50 segundos, a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 482°C y 593°C. En general la utilización de temperaturas mayores redundaría en una disminución de los tiempos de permanencia.

Los componentes pueden mezclarse antes de entrar en la zona de pirólisis, o pueden agregarse por separado. Sin embargo, en general y para lograr una mezcla total, es preferible premezclar a los componentes. Asimismo, es generalmente conveniente precalentar a los componentes por separado, o en mezcla, a una temperatura inferior a la temperatura de operación, antes de su entrada en la zona de la reacción.

Después de la reacción, la mezcla retirada de la zona de reacción se enfría, se condensa y se limpia o se trata de otro modo, para retirar el cloruro de hidrógeno que



se forma en la reacción. En seguida, las diolefinas pueden recuperarse por cualquier medio adecuado, por ejemplo, la destilación fraccionaria, la extracción, etc. Cualquier halo alílico, o compuesto orgánico que contenga hidrógeno substituible, y que sean recuperados, pueden recuperarse, igualmente, de manera conveniente, por medios convencionales o reciclarse a la reacción.

Los siguientes ejemplos ilustran en forma tabular los resultados que se obtienen cuando se produce conforme al método anteriormente descrito. El reactor de la pirólisis comprendía un tubo de acero inoxidable, insertado en un calentador eléctrico que tenía un diámetro interior de 2,54 cm, y que tenía una cavidad para termómetro, insertada para bajar por el centro del mismo, de 6,350 mm de diámetro exterior. El tubo tenía 1,092 m de largo.

El procedimiento empleado fué el siguiente: el cloruro de alilo fué bombeado y el propileno pasó por un rotámetro; la mezcla se efectuó en el cabezal del reactor, para penetrar en el reactor propiamente dicho. Los gases sueltos que se desprendieron fueron dirigidos a través de una serie de colectores de acetona y hielo seco, que se mantuvieron a alrededor de  $-60^{\circ}\text{C}$ . Cualquier gas que no se condensó a esta temperatura pasó por un contador de verificación mojado, para obtener su volumen. unas muestras de los gases sueltos se analizaron cromatográficamente, y el contenido de los colectores fríos se combinó y analizó.

Los resultados que se obtuvieron se detallan en la tabla I, que aparece en seguida:

30

TABLA I



TABLA I

Condensación del cloruro de alilo con propileno

Ejem. No.	Propileno gms./min.	Cloruro de Alilo gms./min	Presión del re- actor atms.	Temperatura máxima °C		
5	III	9,6	2,9	3,84	551	
	IV	9,6	2,9	4,52	547,8	
	V	9,6	2,9	4,2	547,2	
	VI	4,8	2,8	6,3	493	
	10	VII	4,6	2,9	5,2	491,5
		VIII	4,6	2,8	5,2	507
IX		9,6	2,9	5,2	550,5	
X		9,6	2,9	6,3	536,2	
15	XI	9,6	2,8	5,2	533,8	
	XII	4,8	1,4	5,2	535	
	XIII	9,6	2,8	3,84	549	

Ejem. No.	Conversión del Cloruro de Ali- lo, %	Selectividad* del Cloruro de Alilo para el 1,5-Hexadieno %	Selectividad** del Cloruro de Alilo para el 1,5-Hexadieno %		
20	III	4,5	50	73	
	IV	8,1	51	66	
	V	6,8	49	63	
	VI	6,5	50	51	
	25	VII	3,7	50	64
		VIII	7,6	49	58
IX		14,9	46	43	
X		10,0	53	56	
XI		7,2	46	50	
30	XII	32,0	44	39	
	XIII	7,8	46	46	

29 JUL



\*Selectividad basada en el equilibrio del material, para determinar la desaparición del cloruro de alilo.

\*\*Selectividad basada en la recuperación del HCl, para determinar la desaparición del cloruro de alilo.

5

#### HIDROBROMURACION DE LA DIOLEFINA

La hidrobromuración de las diolefinas obtenidas en la etapa dos se logra fácilmente mediante el uso de una incorporación direccional, a baja temperatura, de bromuro de hidrógeno.

10

El procedimiento por el cual el HBr se incorpora a las diolefinas se efectúa, de acuerdo con el presente invento, por el empleo de iniciadores de la reacción que comprenden peróxidos o hidroperóxidos y/o sustancias que producen peróxidos o hidroperóxidos, en las condiciones que se emplean en la reacción.

15

La reacción de hidrobromuración se desarrolla por conducto de una "incorporación anormal", es decir, de un modo contrario al que se prescribe en el Método de Markownikff. Como se sabe bien, este "Método" enuncia la proposición de que si un hidrocarburo asimétrico se combina con un ácido halógeno, el halógeno se agraga al átomo de carbono que tienen la menor cantidad de átomos de hidrógeno. Dentro del anunciado del método, un hidrocarburo es asimétrico si la ligadura insaturada divide al compuesto en dos grupos desiguales. En consecuencia, la "incorporación anormal" describe un estado en el cual los átomos de hidrógeno y de halógeno se incorporan en posiciones intercambiables con respecto al mecanismo de incorporación prescrito por el Método de Markownikoff.

20

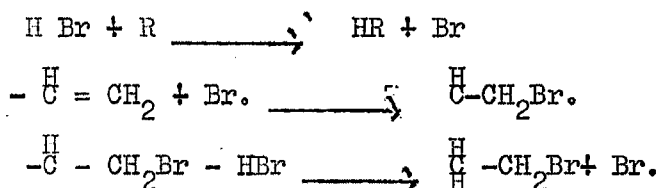
25

30



Conforme al presente invento, se ha descubierto que si los iniciadores de la reacción, que se describen previamente, se incorporan a las diolefinas producidas por la condensación de la etapa dos, y se agrega bromuro de hidrógeno, en las condiciones de la reacción que se establecen en la presente, ocurre una "incorporación anormal" del HBr dando lugar, selectivamente, al alpha, omega dibromcalcano.

Sin el propósito de limitarnos a ninguna teoría, enunciarnos que el mecanismo de reacción, que se involucra en la reacción de hidrobromuración es un radical de naturaleza libre, y que puede describirse según la siguiente serie de reacciones:



El símbolo R de la primera ecuación representa un radical libre, que se genera como resultado de un peróxido un hidroperóxido y/o de un material que produce peróxido o hidroperóxidos, en las condiciones de la reacción.

La reacción de hidrobromuración inducida por un radical libre, que se emplea en el método del presente invento, se lleva a cabo de una manera efectiva utilizando cualquiera de los iniciadores de radical libre, bién conocidos. Sin embargo, se obtienen resultados superiores cuando se emplea oxígeno en forma no combinada, es decir, aire u oxígeno, ya que cada uno de estos materiales muestra una tendencia pronta a formar peróxidos o hidroperóxidos, en las condiciones que se emplean en la reacción. Empero, debe observarse que también pueden obtenerse resultados excelentes



tes con el uso de materiales en los cuales se encuentre oxígeno en forma combinada, es decir, peróxidos e hidroperóxidos. Como ejemplos de estos últimos materiales puede mencionarse a los siguientes: peróxidos de dialquilo, peróxidos alquílicos de hidrógeno, peróxidos de diacilo, etc. También pueden emplearse peróxidos inorgánicos, con ventaja, en su forma libre y en su forma de sal. No obstante, se han alcanzado óptimos resultados generando peróxidos in situ, mediante el peso de oxígeno no combinado por la diolefina, durante la hidrobromación, con lo cual representa una caracterización preferida de esta etapa del método del invento.

La reacción de la hidrobromación se desarrolla disolviendo el compuesto generador del radical libre en la diolefina en fase líquida, mientras se burbujea un gas que contiene oxígeno. Posteriormente, la mezcla resultante se pone en contacto con bromuro de hidrógeno gaseoso, empleando las condiciones que se establecen más adelante.

El reactivo diolefina, sometido a la hidrobromación en esta etapa del procedimiento, comprende los dicenos que se producen en la etapa de condensación que se ha descrito con anterioridad. Para los fines ilustrativos, esta etapa del método se describirá con respecto a la hidrobromación del 1,5-hexadieno, para obtener, selectivamente, el 1,6-dibromohexano.

El 1,5-hexadieno, recuperado de la etapa de condensación, se purifica y luego se hidrobromura a temperaturas bajas, o a temperaturas cercanas a la ambiente. La reacción se lleva a cabo introduciendo el generador de radical libre en el 1,5-hexadieno, e incorporándole después el bromuro

29



de hidrógeno.

La cantidad del iniciador de radical libre que se emplee no debe ser exacta en particular, fuera del requisito evidente de que sea suficiente para permitir una velocidad conveniente en la reacción. Lo anterior puede lograrse con facilidad mediante el uso de cantidades excesivamente pequeñas, en especial cuando se opere en las condiciones preferidas, ya que la reacción, una vez iniciada, es materialmente autónoma. Sin embargo, en general, la cantidad de iniciador de oxígeno que se emplee debe ser tal que produzca una concentración de peróxido o de hidroperóxido, en la mezcla de la reacción, de alrededor de 3,0 moles por ciento. El iniciador puede introducirse en la diolefina líquida por cualquier método adecuado. Empero, se ha descubierto que el gas que contiene oxígeno gaseoso puede introducirse fácilmente en la diolefina con solo burbujearlo en ésta. Lo anterior puede lograrse con el uso de un tubo capilar.

La proporción del bromuro de hidrógeno que se emplee en la reacción debe mantenerse dentro de los límites prescritos, con el fin de asegurar la obtención de resultados convenientes. En general, el bromuro de hidrógeno debe emplearse en un exceso estequiométrico de alrededor del 150 por ciento, basado en la velocidad del proceso. Este exceso de HBr corresponde a una escala aproximada de 1,5 a 3,5 partes de HBr por 1 parte de diolefina, por moles. Las temperaturas que se emplean en esta etapa del procedimiento están comprendidas, por lo general, en una escala aproximada de  $-20^{\circ}\text{C}$ . a  $40^{\circ}\text{C}$ ., aunque puede haber variaciones que dependen del reactivo diolefina. En general, es ne-



cesario emplear temperaturas de reacción ligeramente inferiores a la temperatura ambiente, o que se encuentren alrededor de ésta. Una temperatura preferida para la reacción para obtener resultados ventajosos es la de 30°C., aproximadamente.

5

La presión que se emplee puede variar desde la sub-atmosférica hasta la super-atmosférica, según los reactivos y la temperatura que se utilicen. Sin embargo, se aplican (temperaturas) atmosféricas en la caracterización preferida.

10

Se ha descubierto que los valores mejorados de conversión y de selectividad se manifiestan en particular cuando la diolafina y el iniciador se pre-mezclan antes de la introducción del bromuro de hidrógeno. En consecuencia, este procedimiento también representa una caracterización preferida para llevar a cabo el procedimiento del invento.

15

Se considera esencial que la reacción de hidrobromuración se efectúe en una atmósfera libre de humedad, pues se ha descubierto que la presencia de ésta es nociva para la formación de los productos que se desean. Para lograr la conveniente ausencia de humedad, puede ser necesario secar inicialmente la zona de la reacción, por ejemplo, mediante calentamiento, manteniendo luego en ella una atmósfera inerte, por ejemplo, por medio del uso de una corriente de nitrógeno o de otro medio convencional.

20

25

El siguiente ejemplo ilustra los resultados que se obtienen cuando se procede conforme al método que se ha descrito previamente.

30

EJEMPLO IV



El reactor que se utilizó en este ejemplo incluía un tubo de vidrio en espiral, que tenía un diámetro interior de 6 mm y un volumen de 30cc. La espiral estaba encerrada en una envoltura de vidrio que servía para controlar la temperatura de la reacción, mediante el uso de agua de enfriamiento. El agua de enfriamiento se mantuvo a alrededor de 30°C.

El 1,5-hexadieno, recuperado de la etapa dos, se bombeó a una proporción de 0,244 moles-gramo por hora, y se mezcló con 0,118 moles-gramo por hora de oxígeno. Esta corriente de dieno y oxígeno se mezcló en seguida con 0,608 moles-gramo por hora de bromuro de hidrógeno gaseoso y se envió directamente al reactor.

Al concluir la reacción, el efluente del reactor se colectó en un depósito enfriado con hielo, y una muestra de él se analizó por la cromatografía gaseosa. Los resultados analíticos se muestran en la tabla II.

TABLA II

	<u>Producto</u>	<u>% por Peso</u>	<u>Eficiencia Moles %</u>
20	Extremos Ligeros (E.L.)	0,9	2,62
	5-Bromohexeno-1	0,5	0,74
	6-Bromohexeno-1	1,7	2,48
	Otros Dibromuros	0,1	0,10
	2,5-dibromohexano	0,8	0,80
25	1,4-dibromohexano	2,3	2,24
	1,5-dibromohexano	5,6	5,49
	1,6-dibromohexano	85,6	83,71
	Más densos	2,5	1,84
			<u>100,02</u>

30

29 JUL



5 Como puede observarse del análisis anterior, la reac-  
ción de hidrobromuración es decididamente selectiva hacia  
una incorporación contraria a la de Markownikoff, para pro-  
ducir el derivado 1,6-dibromohexano en una cantidad predo-  
minante. Asimismo, puede notarse que la conversión en com-  
puestos bromurados es casi del 100%. La separación de los  
compuestos dibromurados es extremadamente difícil, pero  
conforme al novedoso método de éste invento se ha descu-  
bierto que es innecesaria si se recurre a la etapa final  
10 del invento, la reacción de aminación.

#### ANÁLISIS DE LA DIOLEFINA HIDROBROMURADA

15 En seguida, la mezcla de compuestos dibromurados se  
envía a la etapa final de aminación del procedimiento, para  
que reaccione con amoníaco, en condiciones perfectamente  
controladas, como se describirá más adelante.

20 Se sabe bién que los haluros de alquilo pueden con-  
vertirse directamente en sus derivados de amina correspon-  
diente, mediante el tratamiento con amoníaco. Sin embargo  
los métodos que hasta ahora se han ideado para efectuar di-  
chas conversiones han requerido la aplicación de temperatu-  
ras elevadas, de alrededor de 100°C. y, a menudo, superio-  
res a 200°C. Se ha descubierto que estas condiciones de  
25 temperatura elevada redundan en velocidades de la reacción  
rendimiento del producto, etc, comercialmente factibles.  
No obstante, los productos que derivan de estos procedimien-  
tos de técnicas anteriores se componen, por lo general, de  
una mezcla de varias mono- y poli-aminas, y de materiales  
30 de alto peso molecular, que difícilmente se separan. Ha

29 JUL 1967

5 sido necesario recurrir a otro tratamiento, por ejemplo, la destilación fraccionaria, a la extracción, etc., con el fin de separar y aislar finalmente los productos que se desean. Además, el uso de temperaturas elevadas da lugar, con frecuencia, a cantidades excesivas de productos secundarios inconvenientes.

10 Al contrario de los procedimientos de técnicas anteriores, que se describen previamente, la reacción formadora de amina, cuyo empleo se considera en la presente, se lleva a cabo en condiciones relativamente moderadas de temperatura, en las que se emplean proporciones específicas del reactivo amoníaco. Asimismo, la reacción se efectúa en condiciones ligeras de presión.

15 La reacción de amonólisis se desarrolla en presencia de un exceso de amoníaco anhidro; éste último se emplea en fase líquida. El reactivo amoníaco se utiliza en un gran exceso molar, comprendido, aproximadamente, entre 50 a 300:1; se ha descubierto que esta proporción redundante en la producción selectiva del producto diamino que se desea. Este resultado es sorprendente en cierta forma ya que de ordinario, podría esperarse que el amoníaco y el compuesto dibromo reaccionen para formar derivados de alto peso molecular de la variedad resinosa. Sin embargo, cuando se opera en las condiciones que se especificarán en lo sucesivo, se ha descubierto que cualquier tendencia a la formación de dichos productos se elimina materialmente.

25 Como se indica antes, se ha encontrado que la reacción de amonólisis redundante en mayores selectividades del producto deseado, cuando se emplea un gran exceso del amoníaco anhidro. Se ha observado que una proporción particu-



29 JUL

larmente preferida es la de 50 a 300 moles de amoníaco, aproximadamente, por mol del hidrocarburo dibromurado.

El hidrocarburo dihalogenado que va aaminarse en esta etapa del procedimiento puede ser cualquier producto dihalogenado conveniente, aunque, de preferencia, es el derivado dibromurado que se obtiene en la etapa precedente. Con fines de ilustración, y de conformidad con el procedimiento general de etapas múltiples, que se describe en la presente, la aminación se describirá con respecto al uso del 1,6-dibromohexano, tal como se produce en la etapa inmediata anterior.

Una característica realmente ventajosa del presente invento, y en la cual se basa una novedad, consiste en que la mezcla de los derivados dibromurados, se obtiene en la etapa anterior, puede aaminarse sin el aislamiento intermedio del hidrocarburo alpha, omega-dibromurado. Se ha descubierto que la mezcla de productos dibromurados puede someterse directamente a la aminación, con resultados sorprendentes. Este beneficio inesperado estriba en que la aminación, en las condiciones que se especifican en la presente, convierte a los compuestos dibromo, que no sean el 1,6-dibromohexano, en aminas cíclicas, las cuales pueden separarse fácilmente de la hexametilenodiamina conveniente. La facilidad para separar el producto, en esta etapa del procedimiento, redundará en grandes beneficios económicos, particularmente cuando se opera a gran escala.

Una ventaja más de esta etapa es la de que un material ácido, como por ejemplo un haluro de amonio, no es necesario para alcanzar los objetivos del invento. Lo anterior establece un contraste con los procedimientos de téc-



nicas anteriores, en los cuales se piensa que es necesaria la presencia de un material ácido, como el cloruro de amonio, para impedir la excesiva formación de productos secundarios.

5 El procedimiento de aminación de este invento se lleva a cabo en condiciones moderadas de temperatura, como se especifica con anterioridad. La temperatura de la reacción está comprendida en una escala que varía, aproximadamente, de 0° a 100°C. y, de preferencia, de 10° a 50°C, 10 aproximadamente. Una temperatura de reacción especialmente preferida es la de alrededor de 30°C.

Se ha descubierto que a estas temperaturas la presión de la reacción debe mantenerse, aproximadamente, de 7 a 70 atmósferas, según la temperatura que se emplee. Una 15 presión preferida en la operación es la de 7 a 35 atmósferas, aproximadamente, siendo una presión de reacción especialmente preferida la de alrededor de 14 atmósferas. Así pues, se alcanza otra ventaja del procedimiento al eliminarse la necesidad de un costoso equipo de operación a alta 20 presión.

Comúnmente, la reacción requiere, aproximadamente, de diez minutos a cinco horas para consumarse, según los materiales de partida que se utilizan. Sin embargo, la reacción se desarrolla, de preferencia, mezclando los reactivos 25 en un período relativamente breve, por ejemplo de quince a veinte minutos, agitando posteriormente hasta que se completa la reacción.

La reacción se lleva a cabo introduciendo el amoníaco líquido anhidro en un autoclave agitado, e incorporando 30 en éste el compuesto dibromurado por un período corto de



tiempo. Después de consumarse la reacción, y de retirar el exceso de amoníaco, la mezcla aminada resultante se neutraliza con una base para liberar a la amina de su sal de bromuro de hidrógeno. Posteriormente, el componente hidrocarburo del efluente se separa y se envía a un tren convencional de destilación, para la purificación de la diamina. El exceso del reactivo amoníaco vuelve al ciclo, dentro del proceso continuo, y el bromuro metálico se recupera para su tratamiento.

10 El bromuro metálico (por ejemplo, el NaBr) se trata haciéndolo reaccionar con cloro, para producir bromo libre y cloruro de sodio. El bromo se recupera e hidrogena para convertirlo en bromuro de hidrógeno, utilizando un catalizador de platino. El HBr formado se trata, pues, de una  
15 manera conveniente y vuelve al ciclo a la etapa de hidrobromuración.

El siguiente ejemplo ilustra la aplicación de la novedosa reacción de aminación de este invento, tal como se aplica para la aminación del 1,6-dibromohexano, con el fin  
20 de obtener hexametilenodiamina. Sin embargo, el ejemplo debe considerarse únicamente como ilustrativo del invento y no como limitativo del mismo.

#### EJEMPLO XV

25 El reactor que se empleó en este ejemplo consistió en un autoclave de acero inoxidable, de 1 litro de capacidad, con agitación prevista por un agitador Magne-dash.

19,4 moles-gramo de amoníaco líquido anhidro se introdujeron en el autoclave, iniciándose la agitación. En  
30 seguida, 0,065 moles-gramo del 1,6-dibromohexano se incor-



poraron durante un periodo de alrededor de 25 minutos. Posteriormente, el reactor se agitó durante cuatro horas, a una temperatura de alrededor de 30°C., y a una presión de 14 atmósferas, aproximadamente. Las cantidades de material incorporadas representan una proporción de 300 moles de amoníaco por 1 mol de 1,6-dibromohexano.

Al concluir la reacción, se rasgó primero el autoclave para retirar el exceso de amoníaco, después de lo cual se disolvió el contenido de 100 ml. de metanol y de la solución filtrada, para retirar el bromuro de sodio precipitado. De esta mezcla se sacaron muestras que se analizaron por medio de la cromatografía gaseosa, cuyos resultados se asientan en la tabla III que aparece en seguida.

TABLA III

500 Moles de NH<sub>3</sub>/Mol de 1,8-Dibromooctano

<u>Producto</u>	<u>% Por Peso</u>	<u>% de Eficiencia</u>
Hexametilenoimina	13,01	14,8
Hexametilonodiamina	82,70	80,5
Otros dímeros	1,52	1,69
Dímeros cíclicos	1,99	2,26
Dímeros lineales	0,78	0,79

Aunque el presente invento se ha descrito específicamente por lo que se refiere a la preparación de la octametilonodiamina, debe entenderse que el procedimiento que se expone en la presente es aplicable generalmente a la obtención de diaminas de alquileo, a partir de hidrocarburos de partida del tipo que se define en la presente. Por ejemplo, el presente invento es asimismo sumamente adecuado



5 para la preparación de mezclas de diaminas de alquileno, las cuales, por supuesto, pueden obtenerse con facilidad con solo emplear dos o más hidrocarburos diferentes como materiales de partida, o empleando olefinas diferentes en la etapa de condensación.

El invento se ha descrito con respecto a ciertas caracterizaciones preferidas del mismo; y para las personas expertas en la técnica es evidente que pueden hacerse otras variaciones, modificaciones y equivalentes que deben entenderse como incluidas dentro del alcance del presente invento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 26 de Octubre de 1.965, bajo el Nº 505.238 y 26 de Octubre de 1.965 Nº 505.244, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para la producción de alfa, omega-alquilenodiaminas, que comprende las etapas sucesivas que consisten en: (1) oxi-deshidro-halogenar un hidrocarburo alifático, a una temperatura que varía, aproximadamente, entre 482º y 593ºC., en presencia de un catalizador de haluro férrico, para obtener un haluro alílico; (2) condensar



dicho haluro alílico con un compuesto orgánico que contiene un átomo de hidrógeno sustituible, en condiciones de pirólisis, para producir el correspondiente derivado dialílico: (3) hidrobromurar dicho derivado de diolefina, para obtener el correspondiente derivado alfa, omega-dibromurado y (4) someter al aludido compuesto alfa, omega-dibromo a amonólisis, para obtener el correspondiente alfa, omega-diamino-alcano.

2.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el hidrocarburo alifático, sometido a la oxi-deshidro-halogenación, es un hidrocarburo saturado de cadena recta que tiene, cuando menos, dos átomos de carbono.

3.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual el compuesto orgánico que contiene a un átomo de hidrógeno sustituible es una olefina.

4.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 3, en el cual la condensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 482°C y 593°C., y a una presión que varía, aproximadamente, entre 3,5 y 21 atmósferas.

5.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual dicha reacción de hidrobromuración se desarrolla en presencia de un iniciador, a una temperatura de -20° a 40°C.

6.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual dicha reacción de hidrobromuración se lleva a cabo poniendo en contacto al mencionado derivado dialílico, de la etapa (2), con bromuro de hidrógeno, a una temperatura de -20° a 40°C., en presencia de



29 .M

un iniciador seleccionado del grupo que consta de peróxidos, hidroperóxidos y sustancias que producen peróxidos o hidroperóxidos, en las condiciones que se emplean en la reacción de hidrobromuración.

5           7.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 6, en el cual el compuesto dialílico y el iniciador se premezclan antes de la introducción del bromuro de hidrógeno.

10           8.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 7, en el cual el bromuro de hidrógeno se encuentra en la reacción en un exceso estequiométrico de alrededor del 150%.

15           9.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 8, en el cual la reacción de hidrobromuración se efectúa a alrededor de 30°C., y a una presión atmosférica, aproximadamente.

20           10.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, en el cual dicha etapa de amonólisis se desarrolla poniendo en contacto dicho derivado alfa, omega-dibromo con amoníaco, a temperaturas comprendidas, aproximadamente, entre 0° y 100°C., y a presiones que varían, aproximadamente, entre 7 y 70 atmósferas.

25           11.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 10, en el cual el reactivo amoníaco se encuentra presente como un líquido anhidro.

          12.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 11, en el cual el amoníaco se encuentra presente en un exceso de alrededor de 50 a 300 moles por mol del derivado dibromo.

30           13.- Un procedimiento como el que se describe en la

6 OCT



reivindicación 12, en el cual la reacción de amonólisis se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 30°C., y a una presión de 14 atmósferas, aproximadamente.

5           14.- Un procedimiento para la producción de alfa, omega-alquilenodiaminas, específicamente hexametenodiamina, que comprende las etapas sucesivas que consisten en:  
10           (1) oxi-deshidro-halogenar n-propano, a una temperatura comprendida aproximadamente, entre 482° y 593°C., en presencia de un catalizador de haluro férrico, para producir un haluro de alilo; (2) condensar dicho haluro de alilo con propileno, en condiciones de pirolisis, para producir 1,5-hexadieno; (3) hidrobromurar dicho 1,5-hexadieno, para obtener el correspondiente derivado 1,6-dibromohexano y (4) someter al mencionado 1,6-dibromohexano a amonólisis,  
15           para obtener la hexametenodiamina.

15           15.- Un procedimiento como el que describe la reivindicación 14, en el cual la etapa de condensación (2) se lleva a cabo a una temperatura comprendida, aproximadamente, entre 482° y 593°C., y a una presión de 3,5 a 21 atmósfera, aproximadamente.  
20

16.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 14, en el cual dicha etapa de hidrobromuración (3) se efectúa en presencia de un iniciador, a una temperatura de -20 a 40°C.

25           17.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 14, en el cual la mencionada etapa de hidrobromuración (3) se lleva a cabo poniendo en contacto al aludido dialilo de la etapa (2) con bromuro de hidrógeno, a una temperatura de -20 a 40°C., en presencia de un iniciador seleccionado del grupo que consta de peróxidos, hidro-  
30



peróxidos y de sustancias que producen peróxidos o hidropéroxidos, en las condiciones que se emplean en la reacción de hidrobromuración.

18.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 17, en el cual el dialilo y el iniciador se premezclan antes de la introducción del bromuro de hidrógeno.

19.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 18, en el cual el bromuro de hidrógeno se encuentra presente en un exceso estequiométrico del 150%.

20.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 19, en el cual la reacción se desarrolla a alrededor de 30°C.

21.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 14, en el cual la mencionada etapa de amonólisis (4) se desarrolla poniendo en contacto al aludido 1,6-dibromohexano con amoníaco, a temperaturas comprendidas, aproximadamente, de 0° a 100°C., y a presiones que varían, aproximadamente, de 7 a 70 atmósferas.

22.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 21, en el cual el amoníaco se encuentra presente como un líquido anhidro.

23.- Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 22, en el cual el amoníaco se encuentra presente en un exceso aproximado de 50 a 300 moles por mol del 1,6-dibromohexano.

24.- Un procedimiento para la producción de alfa, omega-alquilenodiaminas.



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 38 hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

29 JUL 1967

P. A.

Alberto de Elizalde  
For Forde