



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 454.743	
	23 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

F.C. 5.11.78

50 PRIORIDADES:	32 FECHA	EE. UU de A.
31 NUMERO		33 PAIS
691.114	28 de mayo de 1.976	" "
691.115	28 de mayo de 1.976	" "
740.143	8 de noviembre de 1.976	" "
740.144	8 de noviembre de 1.976	" "
740.147	8 de noviembre de 1.976	" "
740.148	8 de noviembre de 1.976	" "
789.052	21 de abril de 1.977	" "
789.053	21 de abril de 1.977	" "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C/C/G	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN COMPUESTO DE TALIO (I)
A UN COMPUESTO DE TALIO (III).

71 SOLICITANTE (S)
HALCON INTERNATIONAL, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE. UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
William F. Brill, Richard A. Johnson, Anthony N. Naglieri y Nabil Rizkalla.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

Concedida e
ca.
de.
tenido de la memoria adjunta.

Esta invención se relaciona con la oxidación de talio (I) a talio (III).

- Los compuestos de talio trivalente, es decir, compuestos tálicos, han sido usados como agentes oxidantes en
5. diversas reacciones. Por ejemplo, Kruse et al. J. Org. Chem 36, 1154 (1971) describe la epoxidación de ciertas olefinas con acetato tálico y la patente USA nº 3.641.067 se relaciona con la preparación de los epóxidos de propileno e isobutileno por medio de alcanatoatos tálicos inferiores.
10. En todas estas reacciones, el talio trivalente se reduce al estado monovalente y, en el caso de que haya de reutilizarse el talio en la reacción, es necesario reoxidarlo o "regenerarlo" convirtiendo el talio (I) a talio (III).
15. Se han propuesto varios métodos para llevar a cabo esta conversión, los cuales son más o menos eficaces. Así, la patente USA nº 3.399.956 (concedida a Hirose et al) describe la oxidación de Tl (I) a Tl (III) por medio de oxígeno molecular en un medio acuoso ácido que contiene iones cloruro o bromuro y un ión de un metal redox tal como cobre, mercurio, cromo,
20. manganeso, hierro, cobalto y níquel. Hirose et al. se refieren a un proceso anterior para llevar a cabo la conversión de Tl (I) a Tl(III) y tratan los problemas implicados en la consecución de la oxidación deseada y las desventajas e inconvenientes de los procedimientos anteriores. Si bien el proceso de Hirose et
25. al. se describe como una mejora con respecto a los procedimientos anteriormente propuestos, dicho proceso está limitado al empleo de soluciones acuosas de cloruros o bromuros de modo que se produzca siempre talio (III) como un cloruro o bromuro, siendo necesario generalmente utilizar el metal redox en grandes
30. cantidades con respecto al compuesto de talio a tratar.

Constituye un objeto de esta invención proporcionar un proceso mejorado para la oxidación de talio monovalente a talio trivalente.

5. Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento del carácter indicado que no está limitado a un medio de reacción específico.

De acuerdo con la invención, se convierte un compuesto de talio monovalente a otro de talio trivalente tratando el compuesto de talio (I) con un agente oxidante en un medio fluido, en presencia de un catalizador de metal noble del grupo VIII y, opcionalmente, en presencia de un promotor para el catalizador, para oxidar el compuesto de talio (I) al objeto de conseguir elevadas conversiones a talio (III) de un modo rápido y eficaz. El agente oxidante puede comprender oxígeno molecular o un hidroperóxido orgánico.

10.

15.

Los metales nobles del grupo VIII comprenden platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio, pero se prefieren el platino, paladio, rutenio y rodio, en especial platino y paladio. Si se desea, pueden usarse catalizadores mixtos. El catalizador se usa preferiblemente en un sistema heterogéneo, por ejemplo en forma de una suspensión en el medio de reacción y, en este caso, el catalizador está normalmente soportado sobre un soporte sólido, pero también es posible utilizar un catalizador en un sistema homogéneo, es decir se puede utilizar en una forma que sea soluble en el medio de reacción. De este modo, el catalizador de metal noble del grupo VIII puede añadirse adecuadamente como un compuesto de los metales anteriormente mencionados, por ejemplo un óxido, preferiblemente sobre el soporte, pero es más preferible añadir el catalizador como un metal finamente dividido, por ejemplo negro de platino o

20.

25.

30.

como el metal soportado en un soporte.

5. En el caso de un sistema homogéneo, el metal se convierte adecuadamente a un compuesto suficientemente soluble para proporcionar una cantidad catalítica del metal en solución en la mezcla de reacción. La naturaleza del compuesto del metal noble del grupo VIII no es crítica y puede usarse cualquier compuesto conveniente. Por ejemplo, compuestos típicos incluyen los óxidos, las sales inorgánicas tales como las sales de ácidos minerales, por ejemplo los cloruros y oxiclорuros, los yoduros, 10. los fluoruros, los fosfatos, los sulfatos y los sulfitos, los sulfuros y los hidroxidos. Otros compuestos típicos incluyen sales de ácidos orgánicos tales como acetatos u otros carboxilatos, compuestos órgano-metálicos, tales como tetrametilplatino, carbonilos y haluros de carbonilo. Igualmente, pueden 15. usarse varios quelatos, compuestos de asociación y sales enólicas. Otros ejemplos ilustrativos de dichos compuestos son acetato de paladio, cloruro de rodio, óxido de platino (catalizador Adams), ácido cloroplatínico, tetracloruro de platino, diamino dinitrito de platino, cianuro de platino, tetracloroplatinato de sodio, 20. tetracloroplatinato de potasio, dicarbonil dicloruro de platino, acetil acetato de platino, tetraquis (trifenil fosfina) platino, cloruro de tetraamina-platino y los correspondientes compuestos de los otros metales nobles del grupo VIII.

25. Cuando el catalizador de metal noble del grupo VIII está soportado en un soporte, el soporte o sustrato que se utiliza se encuentra adecuadamente en forma de un sólido poroso de un tamaño tal que pueda dispersarse fácilmente en el medio de reacción líquido, por ejemplo de un tamaño de partícula de 400 malla/25,4 mm a 12,7 mm. Dichos materiales soporte vienen 30. ejemplificados por piedra pomez, alúmina, sílice, sílice-alúmina,

- magnesia, tierra de diatomeas, bauxita, titania, circonia, arcillas, tanto naturales como tratadas con ácido, tales como Super-Filtrols, atapulgita, cal, silicato de magnesio, carburo de silicio, carbones activados y sin activar, zeolitas, así como los tamices moleculares zeolíticos, espumas sólidas, tales como panales, cerámicas y polímeros orgánicos porosos. Los soportes anteriores se utilizan adecuadamente en forma de partículas regulares e irregulares tales como tubos, bolas, piezas disgregadas y similares. Dichas formas soportadas de los metales nobles del grupo VIII y sus compuestos se preparan por métodos convencionales, por ejemplo por deposición a partir de la solución, por ejemplo como se describe en la patente USA nº 3.717.670 en conexión con los compuestos de rodio y, en realidad, puede encontrarse en el comercio otros muchos catalizadores soportados, particularmente en el caso del metal libre con valencia cero. Igualmente, se pueden emplear lechos catalíticos fijos.

Las concentraciones del componente metal noble del grupo VIII sobre el soporte pueden variar ampliamente, pero concentraciones ilustrativas pueden residir dentro de la gama de 0,01 a 20% en peso. Sin embargo, pueden emplearse si se desean mayores concentraciones.

- La relación de catalizador a compuesto de talio monovalente puede variar también en una amplia gama. Por ejemplo, se utilizan ventajosamente de 0,1 a 40 moles de catalizador por 100 moles de compuesto de talio monovalente, pero pueden emplearse cantidades inferiores o superiores, si así se desea, determinandose el límite superior solamente por consideraciones económicas y el límite inferior solamente por la cantidad que será catalíticamente eficaz. En cualquier caso, solo se requieren cantidades catalíticas para llevar a cabo una rápida conversión.

Quando el agente oxidante empleado es un hidropéroxido orgánico, la reacción de esta invención se efectua utilizando un reactante de hidropéroxido orgánico que tiene la fórmula ROOH en la que R es un radical orgánico. En la práctica, R es preferiblemente un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, aralquenilo, hidroxiaralquilo, cicloalquenilo, hidroxicicloalquilo y similares, tanto sustituidos como insustituidos, que tienen de 3 a 20 átomos de carbono aproximadamente. R puede ser un radical heterocíclico con preferencia de 4 a 10 y más preferiblemente de 5 a 8 átomos de carbono. Hidropéroxidos ilustrativos son hidropéroxido de cumeno, hidropéroxido de etilbenceno, hidropéroxido de ter-butilo, hidropéroxido de tetralina, hidropéroxido de metilciclohexeno y similares, así como los hidropéroxidos de toluano, p-etiltolueno, isobutilbenceno, diisopropilbenceno, p-isopropil tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, fenilciclohexano, etc. En particular se prefieren el hidropéroxido de ter-butilo e hidropéroxido de etilbenceno. Los hidropéroxidos son compuestos bien conocidos que se producen facilmente de forma conocida por oxidación del correspondiente hidrocarburo, como se describe, por ejemplo en la patente USA nº 3.816.540, a la cual se hace referencia con respecto a ejemplos de otros hidropéroxidos que se utilizan adecuadamente en el proceso de esta invención.

La relación del hidropéroxido orgánico al compuesto de talio puede variar en una amplia gama, pero adecuadamente se utiliza al menos 0,1 moles de hidropéroxido por mol de compuesto taloso. No existe ninguna ventaja particular en la utilización de más de un mol de hidropéroxido por mol de compuesto de talio, pero naturalmente se pueden emplear cantidades mayores, por ejemplo de hasta 10 moles por mol. Todo el hidropéroxido

do puede cargarse inicialmente o se puede añadir en porciones a medida que avanza la reacción, por ejemplo en gotas.

5. Una ventaja del empleo de un hidroperóxido orgánico de acuerdo con esta invención es el hecho de que durante la reacción de oxidación el hidroperóxido orgánico, ROOH, se convierte al correspondiente alcohol, ROH. Este alcohol se puede recuperar como un coproducto valioso del proceso o reconvertirse al hidroperóxido por procedimientos tales como deshidratación a la olefina, hidrogenación de la olefina y oxidación al hidroperóxido, o por hidrogenólisis a hidrocarburo seguido por oxidación a hidroperóxido. De este modo, el agente oxidante durante la oxidación, se convierte a un producto adecuado para la regeneración conveniente del hidroperóxido para su uso adicional.

15. Los promotores que pueden emplearse en la práctica de esta invención comprenden miembros elegidos del grupo consistente en aminas heterocíclicas terciarias, compuestos de metal alcalino y mezclas de los anteriores. Las aminas heterocíclicas terciarias que pueden emplearse, pueden contener uno o más átomos de nitrógeno y uno o más anillos. Ejemplos de aminas del carácter indicado que normalmente son líquidas a temperatura ambiente, incluyen piridina, las piridinas alquil-sustituidas, tales como las picolinas, las lutidinas y similares, quinolina, lepidina, quinaldina y otras quinolinas alquil-sustituidas, isoquinolina e isoquinolinas alquil-sustituidas, pirimidina, 20. piridazina, aminas secundarias heterocíclicas alquil-N-sustituidas tales como N-metil imidazol, N-metil piperidina, las N-metil pipercolinas, N-metil pirrolidina, N-metil triazol y similares. Los sustituyentes alquilo son preferiblemente alquilo inferior, es decir de 1 a 5 átomos de carbono. Las aminas heterocíclicas y las aminas terciarias heterocíclicas de punto de fusión mayor 30.

que están sustituidas por grupos distintos al alquilo, tales como grupos hidroxilo, halo, alcoxi y similares, que no son reactivos en el sistema, pueden utilizarse también adecuadamente. Ejemplos de tales promotores son hidroxipiridinas, por ejemplo 5. 2-hidroxipiridina, por ejemplo 2,2'-piridina, cloropiridinas tal como 2-cloropiridina y otras piridinas y quinolinas halosustituidas, 4-metoxipiridina y otras alcoxi-piridinas y quinolinas, 2-fenilpiridina y otras piridinas y quinolinas fenilsustituidas, pirazina, fenantridina, ftalafina, quinazolina, 10. quinoxalina, cinolina, isoxazol, N-metilindol, y similares. Sin embargo, debe entenderse que las citadas aminas heterocíclicas se ofrecen solamente con fines ilustrativos. La cantidad de dicho promotor amina deberá ser normalmente de al menos 0,1 moles por mol de compuesto de talio (I) a tratar, con preferencia de 15. por lo menos un mol por mol. El límite superior no es crítico y puede ser, por ejemplo, de 500 moles de amina promotora por mol de compuesto de talio (I), o más. El límite superior se determina solo por consideraciones económicas prácticas.

Igualmente, son adecuados como promotores para el 20. catalizador de metal noble del grupo VIII de acuerdo con la invención, los compuestos de metal alcalino, es decir compuestos de un metal del grupo IA de la Tabla Periódica de Elementos. Se prefieren los compuestos de sodio, potasio, rubidio y cesio. El compuesto es en general uno que sea soluble en la mezcla de 25. reacción. Compuestos típicos son los óxidos, hidróxidos, sales, tanto de carácter orgánico como inorgánico, tales como los carboxilatos, los carbonatos y similares. Preferiblemente, los compuestos proporcionan una reacción básica. Más preferiblemente se utilizan los carboxilatos pudiendo ser estos alquil 30. carboxilatos, incluyendo cicloalquil carboxilatos o aril carboxi-

latos, por ejemplo acetatos, propionatos, butiratos, benzoatos, y similares, preferiblemente conteniendo hasta 20 átomos de carbono en la mitad orgánica. Más preferiblemente, el compuesto de metal alcalino tiene un anión correspondiente al anión del compuesto de talio (I) a tratar. La cantidad de promotor de metal alcalino no es crítica y normalmente puede variar de 0,01 a 50 moles por mol de compuesto de talio (I), con preferencia 0,1 a 10 moles.

Normalmente, cuanto mayor es la temperatura de reacción mayor será la velocidad de reacción. Sin embargo, no es necesario utilizar temperaturas elevadas. Normalmente, la temperatura de reacción puede oscilar entre 10 y 200°C aproximadamente. Normalmente, se utilizan temperaturas de 20 a 150°C, pero pueden usarse mayores o inferiores temperaturas. Sin embargo, las temperaturas excesivamente altas no son ventajosas ya que pueden resultar eventualmente en una reacción entre los compuestos de talio y el disolvente.

La presión total no es un parámetro específico del proceso y puede emplearse presiones subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas. Normalmente, la presión atmosférica es totalmente adecuada cuando el agente oxidante comprende un hidroperóxido orgánico. Cuando el agente oxidante está constituido por oxígeno molecular, se proporcionan convenientemente presiones parciales de oxígeno por encima de la mezcla de reacción de por lo menos 1,4 kg/cm², con preferencia de 14 a 140 kg/cm² y, si se desea, pueden emplearse mayores presiones parciales de oxígeno, por ejemplo de hasta 700 kg/cm².

En general, es deseable agitar la mezcla de reacción, particularmente cuando se utiliza un catalizador heterogéneo, pudiéndose realizar esto por agitación mecánica, sa-

cuidada y medios similares conocidos en la técnica o mediante la utilización de lechos fijos.

5. De acuerdo con la invención se puede tratar cualquier compuesto de talio monovalente conveniente. Normalmente, el compuesto será una sal que puede ser orgánica, tal como un carboxilato de un ácido alquil, cicloalquil o aril-carboxílico conteniendo hasta 20 átomos de carbono, tal como un acetato o benzoato, o inorgánica tal como un nitrato, un sulfato o un haluro, pero pueden emplearse otros compuestos, tales como hidroxidos, si así se desea. El compuesto taloso es convenientemente aquel que es al menos parcialmente soluble en el medio líquido empleado.

10. Los compuestos talosos resultantes de las reacciones de epoxidación descritas en el mencionado artículo de Kruse et al y en la patente USA nº 3.641.067, serán carboxilatos y constituye una característica de esta invención el que dichos carboxilatos talosos pueden convertirse a carboxilatos tálicos con facilidad de modo que los productos de conversión pueden ser reciclados a la reacción de epoxidación.

20. El medio de reacción para la conversión de talio monovalente a talio trivalente puede ser acuoso o no acuoso. Medios no acuosos comprenden disolventes orgánicos de diversos tipos así como los conocidos en la técnica, incluyendo disolventes polares y no polares, pero en particular se prefieren los disolventes polares. Disolventes orgánicos polares típicos incluyen los ácidos carboxílicos tales como ácido acético, éteres tales como tetrahidrofurano y p-dioxano, dimetil éteres de dietilenglicol y de trietilenglicol, alcoholes tales como alcohol t-butílico y metanol, éter-alcoholes tales como poliglicoles, nitrilos tales como acetonitrilo y propionitrilo, amidas

25.

30.

- tales como dimetilformamida y dimetilacetamida, cetonas tales como acetona, metiletilcetona y dietilcetona, hidrocarburos clorados polares tales como cloroformo, así como dimetilsulfóxido, y similares, glicol éteres tales como dietilenglicol, etilenglicol, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol dietil éter y dietilenglicol dietil éter, glicol ésteres tales como diacetato de etilenglicol, diacetato de dietilenglicol y los correspondientes éteres y ésteres de propilenglicol, butilenglicol y similares.
5. Las aminas terciarias heterocíclicas normalmente líquidas, que pueden emplearse como promotores de acuerdo con la invención, tales como las anteriormente mencionadas, pueden servir como disolventes y no es necesario emplear más disolvente, pero con preferencia, se utilizan en combinación con un disolvente del tipo anteriormente mencionado. Los disolventes no polares incluyen hidrocarburos e hidrocarburos clorados, tal como tetracloruro de carbono. Debe entenderse que se elegirá preferiblemente un disolvente que no sea susceptible a la oxidación bajo las condiciones particulares seleccionadas para la oxidación.
10. Cuando se emplea oxígeno molecular como oxidante, para conseguir las mejoradas conversiones y rendimientos a compuesto tálico, los medios de reacción líquidos empleados en este proceso deberán poseer un pH inicial de al menos 0,5 aproximadamente, conveniente de al menos 1 aproximadamente y con preferencia de 2 aproximadamente. Se obtienen todavía mayores conversiones y rendimientos, por esta invención, cuando el pH es de al menos 3 aproximadamente. En medios líquidos que tienen un pH superior a 7, el producto de talio trivalente obtenido se convertirá normalmente en el hidróxido el cual precipitará. Sin embargo, esto no es un impedimento para el proceso aquí descrito ya que el hidróxido se puede recuperar fácilmente y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

convertirse en cualquier sal tálica deseada de manera convencional, por ejemplo, el hidroxido se puede convertir a una sal tálica por reacción con el ácido adecuado. Por lo tanto, no existe ningún límite superior crítico con respecto al pH del medio de reacción líquido en la práctica de la presente invención, aunque en general es antieconómico un pH superior a 10 aproximadamente. Los valores pH ofrecidos anteriormente para los medios líquidos de reacción de la presente invención son los determinados por dilución de una parte alícuota del medio de reacción líquido con un volumen igual de agua y ulterior medición del pH de la mezcla acuosa resultante a una temperatura de 25°C. Si tras la dilución se obtiene un líquido de dos fases, el pH determinado es el medido en la fase acuosa.

Aunque se puede emplear agua o un disolvente orgánico como único medio de reacción, es preferible utilizar una mezcla de agua-disolvente orgánico polar conteniendo hasta 50% en volumen aproximadamente de agua, normalmente de 5 a 10% de agua.

Si está presente un anión correspondiente al anión del compuesto taloso (y si el pH del medio de reacción líquido es 7 o inferior cuando se utiliza oxígeno molecular como agente oxidante), entonces se obtendrá una porción sustancial del compuesto tálico en forma de una sal conteniendo dicho anión. Por otro lado, se puede formar otras sales tálicas suministrando el anión adecuado, por ejemplo añadiendo ácido nítrico o un ácido carboxílico diferente a la mezcla de reacción. Por ejemplo, si el talio monovalente está en forma de un acetato, se incluye entonces ventajosamente ácido acético en la mezcla de reacción de modo que igualmente la totalidad del talio trivalente se obtendrá en forma del acetato. Naturalmente, está presente sufi-

5. ciente cantidad de ácido acético para proporcionar la cantidad molecular necesaria. De forma análoga, si se desea un benzoato, se añade entonces ácido benzóico al medio de reacción. El compuesto de talio (III) puede obtenerse así en diversas formas, según se desee y, como anteriormente se ha mencionado, puede estar en la misma forma que el compuesto de talio (I) suministrado.

10. De este modo, los compuestos de talio monovalente pueden convertirse fácilmente a compuestos de talio trivalente y el medio de reacción que contiene compuestos de talio trivalente producido puede utilizarse directamente o después de un tratamiento adecuado, tal como filtración para separar el catalizador, para la epoxidación u otra reacción. El compuesto de talio trivalente puede separarse también del medio de reacción por precipitación, evaporación del disolvente o similar, si se desea.

15. La invención se entenderá mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos de formas de realización específicas de la misma, pero debe entenderse que estos ejemplos se ofrecen solo con fines ilustrativos y no limitativos de la invención.

20. En los ejemplos, las determinaciones del producto de talio (III) se efectúan por medio de análisis complejométrico convencional utilizando ácido etilen nitrilo tetraacético convencional. La mezcla de reacción se analiza en cada caso al final del período de reacción indicado. Antes del análisis, la mezcla de reacción se filtra para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 N. El filtrado combinado se somete entonces a análisis.

25. En los ejemplos, los catalizadores son productos disponibles en el comercio y suministrados por Chemical Division

30.

of Englehard Industries y/o Alpha Products Division de Ventron Corporation. El recipiente de reacción usado en cada ejemplo es un autoclave agitado de 200 cm³.

5. En los ejemplos 20-43, los valores pH para los medios de reacción líquidos se determinan diluyendo una muestra del medio líquido en cada ejemplo con un volumen igual de agua y midiendo entonces el pH de la mezcla acuosa resultante (o el pH de la fase acuosa, en el caso de que se obtenga un líquido de dos fases tras la dilución) como se ha descrito anteriormente,
10. empleando un medidor de pH que utiliza una combinación de electrodo de cristal que tiene una referencia interna de plara/cloruro de plata. Los valores pH iniciales determinados para estos ejemplos, se ofrecen en la tabla I.

Hidroperóxido orgánico en ausencia de promotor.

15.

EJEMPLO 1

- A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,2 M de acetato de talio (I) en 90% en volumen de butanol terciario y 10% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,5 M, junto con 0,04 moles por litro de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidroperóxido de butilo terciario (producto comercial al 90%) en una cantidad tal que proporcione una solución 0,2 M de TBHP. El recipiente se cierra y agita a 60°C en un baño de temperatura constante durante 4 horas. La mezcla de reacción se filtra entonces para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza y se encuentra que la conversión al compuesto de talio (III) es del 50%.

30.

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 excepto que el tiempo de reacción se reduce a una hora. Se obtiene una conversión del 31 %.

EJEMPLO 3.

5. Se repite de nuevo el ejemplo 1 excepto que el tiempo de reacción se aumenta a 6 horas. Se obtiene una conversión del 57%.

EJEMPLO 4

10. Se repite de nuevo el ejemplo 1 excepto que el tiempo de reacción se aumenta adicionalmente a 17 horas. Se obtiene una conversión del 53%.

EJEMPLO 5.

15. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1M de acetato de talio (I) en ácido acético 0,5M (acuoso), junto con 0,01 moles por litro de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidroperóxido de butilo terciario al 90% en una cantidad tal que proporcione una solución 0,4M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 19 horas. La mezcla de reacción se filtra luego para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza y se encuentra que la conversión al compuesto de talio (III) es del 36%.

20. EJEMPLO 6

25. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1M de acetato de talio (I) en ácido acético (acuoso) 0,5M, junto con 0,01 moles por litro de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidroperóxido de butilo terciario

30.

- rio al 90% en una cantidad que proporcione una solución 0,1M. El recipiente se sella y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 19 horas. La mezcla de reacción se filtra luego para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza encontrándose que la conversión al compuesto de talio (III) es del 49%.

EJEMPLO 7

- Se repite el ejemplo 6 excepto que la cantidad de catalizador se aumenta a 0,02 moles por litro. Se obtiene una conversión del 58%.

EJEMPLO 8

- Se repite de nuevo el ejemplo 6 excepto que la cantidad de catalizador se aumenta a 0,033 moles por litro. Se obtiene una conversión del 62%.

EJEMPLO 9

- A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1M de acetato de talio (I) en ácido acético 0,5 M (acuoso), junto con 0,04 moles por litro de óxido de platino (PtO_2) en forma finamente dividida, se añade hidroperóxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,4 M. El recipiente se cierra y agita a 60°C en un baño de temperatura constante durante 19 horas. La mezcla de reacción se filtra entonces para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza y se encuentra que la conversión al compuesto de talio (III) es del 46%.

EJEMPLO 10.

- A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en ácido acético (acuoso)

5. 0,5 M, junto con 0,04 moles por litro de rutenio soportado sobre carbón activo en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidroperóxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,4 M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 19 horas. La mezcla de reacción se filtra luego para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza, encontrándose que la conversión al compuesto de talio (III) es del 44%.

EJEMPLO 11

15. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en ácido acético (acuoso) 0,5 M, junto con 0,04 moles por litro de óxido de rutenio (RuO_2) en forma finamente dividida, se añade hidroperóxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,4 M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 19 horas. La mezcla de reacción se filtra luego para separar el catalizador y los sólidos filtrados se lavan con ácido acético 0,5 molar. El filtrado combinado se analiza, encontrándose que la conversión al compuesto de talio (III) es del 36%.

EJEMPLO 12

25. Se repite el ejemplo 11 excepto que la cantidad de hidroperóxido de butilo terciario se reduce a una solución 0,1 M, reduciéndose el tiempo a 4 horas. Se obtiene una conversión del 62%.

EJEMPLO 13

30. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,05 M de benzoato de talio (I) en 50% de butanol terciario

5. rio y 50% en volúmen de agua, conteniendo también ácido benzóico en una concentración de 0,25 M, junto con 0,04 moles por litro de platino, soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidropéroxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,2 M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 17 horas. La mezcla de reacción se filtra entonces y se lava como en los ejemplos anteriores. Se obtiene una conversión del 16%.

10. EJEMPLO 14

Se repite el ejemplo 13 excepto que el catalizador de platino está soportado sobre carbón activado (5%). Se obtiene una conversión del 15%.

15. EJEMPLO 15

15. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 50% en volúmen de tetrahidrofurano y 50% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,5 M junto con 0,04 moles por litro de rutenio soportado sobre carbón activo en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidropéroxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,1 M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 17 horas. La mezcla de reacción se trata como en los ejemplos anteriores y el análisis del filtrado combinado muestra una conversión del 10% al compuesto de talio (III).

20. EJEMPLO 16

25. A un recipiente de reacción que contiene una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 50% en volúmen de butanol terciario y 50% en volúmen de agua, conteniendo también
- 30.

5. ácido acético en concentración 0,5 M, junto con 0,04 moles por litro de rutenio soportado sobre carbón activo en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico, se añade hidroperóxido de butilo terciario en una cantidad que proporcione una solución 0,4 M. El recipiente se cierra y agita a 20°C en un baño de temperatura constante durante 67 horas. El filtrado combinado muestra una conversión del 16,3% al compuesto de talio (III).

EJEMPLO 17.

10. Se repite el ejemplo 15 excepto que en lugar del rutenio se emplea como catalizador una cantidad molar igual de platino sobre alúmina (5%). Se obtiene una conversión del 46,5%.

EJEMPLO 18

15. Se repite el ejemplo 15 excepto que en lugar del rutenio sobre carbón activo se emplea como catalizador una cantidad molar igual de platino sobre alúmina. Se obtiene una conversión del 46,5%. Si bien la invención ha sido explicada anteriormente en conexión específica con los hidroperóxidos orgánicos de fórmula ROOH, debe entenderse que esta fórmula se aplica también a los perácidos en donde R es un grupo acilo o benzoilo, por ejemplo ácido peracético, ácido perbenzóico y similares, y el término "hidroperóxido" tal y como aquí se utiliza intenta cubrir de este modo igualmente a dichos perácidos.

EJEMPLO 19

25. Empleando el procedimiento de los ejemplos anteriores, se agita a temperatura ambiente, durante dos horas, una solución de ácido peracético 0,2 M en 90% en volumen de butanol terciario y 10% en volumen de agua, conteniendo también ácido benzóico 0,5 M y benzoato taloso 0,2 M junto con 0,04 moles de platino sobre alúmina (5%). La conversión al compuesto tálico es del 45%.

Oxígeno molecular en ausencia de promotor.

EJEMPLO 20

5. En un autoclave agitado de 200 cc se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de acetonitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en concentración de 0,6 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante 2 horas con agitación continua. La mezcla de reacción resulta contener acetato de talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 27%.

EJEMPLO 21

15. El autoclave se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en acetonitrilo, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino en forma del catalizador soportado usado en el ejemplo 20. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua. La mezcla de reacción resulta contener acetato de talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 31,5%.

EJEMPLO 22

25. El autoclave se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de propionitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con el catalizador usado en el ejemplo 20 (0,026 moles por litro de platino). El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante 2 horas con agitación continua.

Se determina una conversión del 13%.

EJEMPLO 23

5. El autoclave agitado de 200 cc se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5 % en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,05 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta
10. luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se determina una conversión del 10%.

EJEMPLO 24

15. En el autoclave se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,05 moles por litro de platino soportado sobre carbón activo, conteniendo el soporte 10% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C
20. durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión del 21%.

EJEMPLO 25

25. En el autoclave se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en acetonitrilo conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,6 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua. La
30. mezcla de reacción resulta contener acetato de talio (III),

en una cantidad correspondiente a una conversión del 37%.

EJEMPLO 26

5. El autoclave se carga con una solución de 0,1 N de acetato de talio (I) en tetracloruro de carbono conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua.
10. La mezcla de reacción resulta contener acetato de talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 30%.

EJEMPLO 27

15. Se repite el ejemplo 26 excepto que la concentración de ácido acético es de 0,6 N y la presión de 56 kg/cm² relativos. Se obtiene una conversión del 33%.

EJEMPLO 28

20. Se repite el ejemplo 27 excepto que el tiempo se prolonga a cuatro horas. Se obtiene una conversión del 35%.

EJEMPLO 29

25. El reactor se carga con una solución de 0,1 N de acetato de talio (I) en cloroformo, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante 2 horas con agitación continua. Se obtiene una conversión del 22,5%.

EJEMPLO 30

30. El autoclave se carga con una solución 0,1 N de ace-

5. tato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético de una concentración de 0,3 N, junto con 0,047 moles por litro de paladio soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se determina una conversión del 22,5%.

EJEMPLO 31

10. En el reactor agitado de 200 cc se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina y 0,005 moles por litro de rutenio soportado sobre carbón activo, conteniendo cada soporte aproximadamente 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión del 18,4%.

15.

EJEMPLO 32

20. El aparato se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,05 moles por litro de rodio soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte aproximadamente 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se determina una conversión de 6,5%.

25.

EJEMPLO 33

30.

5. El aparato se carga de nuevo con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de acetonitrilo y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,05 moles por litro de paladio soportado sobre carbón activo, conteniendo el soporte aproximadamente 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión de 5,5%.

10. EJEMPLO 34

15. En el autoclave agitado se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 90% en volúmen de acetonitrilo y 10% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante 2 horas con agitación continua. Se determina una conversión del 20%.

20. EJEMPLO 35

25. En el autoclave del ejemplo 20 se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en una mezcla disolvente de 17% en volúmen de acetonitrilo, 77% en volúmen de alcohol butílico terciario y 6% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante 2 horas con agitación continua. Se determina
30. una conversión del 8%.

EJEMPLO 36

5. El autoclave del ejemplo 20 se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en una mezcla disolvente de 17% en volúmen de acetonitrilo, 77% en volúmen de tetrahidrofurano y 6% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C

10. durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión del 14%.

EJEMPLO 37

15. En el autoclave agitado de 200 cc, se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volúmen de dimetilformamida y 5% en volúmen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, obteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta

20. luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. La mezcla de reacción resulta contener acetato de talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 24%.

EJEMPLO 38

25. En el autoclave se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en acetonitrilo conteniendo también ácido benzóico en una concentración de 0,3 N, junto con 0,026 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta

30. luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. El aná-

lisis de la mezcla de reacción muestra una conversión del 5% a carboxilato de talio (III).

EJEMPLO 39

5. El autoclave se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de acetonitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,0256 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 150°C durante 10. dos horas con agitación continua. Se determina una conversión del 14%.

EJEMPLO 40

15. El autoclave se carga con una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de acetonitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,0256 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 20. 56kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión del 28,5%.

EJEMPLO 41

25. En el aparato se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de acetonitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,0256 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con aire a 56 kg/cm² 30. relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas

con agitación continua. Se obtiene una conversión del 14,5%.

EJEMPLO 42

5. En el autoclave se carga una solución 0,1 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de trietilenglicol dimetil éter y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,0256 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 105 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. Se obtiene una conversión de 30,5%.

EJEMPLO 43

15. En el autoclave se carga una solución 0,05 N de acetato de talio (I) en 95% en volumen de acetonitrilo y 5% en volumen de agua, conteniendo también ácido acético en una concentración de 0,3 N, junto con 0,0256 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas, con agitación continua. Se obtiene una conversión del 25%.

TABLA 1

<u>Ejemplo No.</u>	<u>pH</u>	<u>Ejemplo No.</u>	<u>pH</u>
20	5,3	32	5,2
21	5,2	33	5,2
22	5,2	34	5,2
23	5,2	35	5,1
24	5,2	36	5,2
25	5,1	37	5,4
26	4,5	38	5,2
27	3,7	39	5,2
28	4,5	40	5,2
29	4,3	41	5,2
30	5,2	42	5,2
31	5,2	43	5,5

30. Promotor amina - Oxígeno molecular.-

EJEMPLO 44

5. En un autoclave agitado de 200 cc se carga una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 3,7% en volumen de ácido acético y 96,3% en volumen de piridina, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 35kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante dos horas con agitación continua. El autoclave se enfría, despresuriza y la mezcla de reacción
10. se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 70% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 45

15. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 90% en volumen de ácido acético y 10% en volumen de piridina, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta entonces a
20. 80°C durante cuatro horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 68% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 46

25. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volumen de ácido propionico, 77% en volumen de tetrahidrofurano y 5% en volumen de piridina, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56kg/cm^2 relativos
- 30.

5. (25°C) y se calienta luego a 80°C durante cuatro horas con agitación continua. El autoclave se enfría, despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 90% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 47

10. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 20% en volumen de ácido isobutírico, 75% en volumen de tetrahidrofurano y 5% en volumen de piridina, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante tres horas con agitación continua. El autoclave se enfría, despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 83% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 48

20. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volumen de ácido propionico, 5% en volumen de piridina, 67% en volumen de tetrahidrofurano y 10% en volumen de agua, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante tres horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 60% de talio (I) a talio (III).

30.

EJEMPLO 49

5. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volúmen de ácido acético, 5% en volúmen de piridina y 77% en volúmen de tetrahidrofurano, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina conteniendo el soporte 5% en peso de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante tres horas con agitación continua. El autoclave se enfria, despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 80% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 50

15. Se repite el ejemplo 49 excepto que el tetrahidrofurano se reemplaza por piridina, para dar una mezcla líquida de 18% en volúmen de ácido propiónico y 82% en volúmen de piridina. Se alcanza una conversión a talio (III) del 98%.

EJEMPLO 51

20. Se repite el ejemplo 50 excepto que la reacción se efectua durante cuatro horas. Se obtiene de nuevo una conversión del 98%.

EJEMPLO 52

25. Cuando se repite el ejemplo 51, pero omitiendo el ácido propiónico de modo que el medio líquido consista en 100% en volúmen de piridina, la conversión desciende a 2%.

EJEMPLO 53

30. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volúmen de ácido propiónico y 82% en volúmen de tetrahidrofurano junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico y una cantidad de 2,2 -bini-

5. -ridina igual en peso al catalizador soportado. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56kg/cm^2 relativos, (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. El autoclave se enfria, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 99% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 54

10. Se repite el ejemplo 53 excepto que la 2,2-bipiridina se sustituye por un peso igual de 2-hidroxipiridina. Se obtiene una conversión a talio (III) del 68%.

EJEMPLO 55

15. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volumen de ácido propiónico, 77% en volumen de tetrahidrofurano y 5% en volumen de 3-picolina, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56 kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante dos horas con agitación continua. El autoclave se enfria, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 63% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 56

25. Se carga el autoclave con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 18% en volumen de ácido propiónico, 72% en volumen de tetrahidrofurano y 10% en volumen de N-metilimidazol, junto con 0,025 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. La reacción se efectúa de la forma descrita en el
- 30.

ejemplo 55. La mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 99% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 57

5. El autoclave se carga con una solución 1M de acetato de talio (I) en 25% en volúmen de ácido isobutílico, 15% en volúmen de piridina y 60% en volúmen de triglima, junto con 0,05 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante tres horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 70% de talio (I) a talio (III).
- 10.
- 15.

EJEMPLO 58

- El autoclave se carga con una solución 1M de acetato de talio (I) en 50% en volúmen de ácido acético, 20% en volúmen de piridina y 30% en volúmen de diacetato de etilenglicol, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso de metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 90°C durante dos horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza encontrando que contiene talio (III) en una cantidad correspondiente a 91,4% de conversión de talio (I) a talio (III).
- 20.
- 25.

EJEMPLO 59

- El autoclave se carga con una solución 0,1 M de acetato de talio (I) en 50% en volúmen de ácido propiónico,
- 30.

20% en volúmen de piridina y 30% en volúmen de diacetato de etileno, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre carbón activo, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. La reacción se efectua en la forma descrita en el ejemplo 58. La mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 71% de talio (I) a talio (III).

Puesto que ha sido observado que en ausencia de un promotor amina parece alcanzarse un equilibrio en la reacción de oxígeno molecular y compuesto de talio (I) cuando se ha convertido en 50% del talio (I) al talio (III), es decir cuando existe una relación molar igual entre talio (I) a talio (III) no tendiendo a ocurrir una conversión adicional. Los ejemplos 60-77 fueron realizados con una carga de partes molares iguales de sales de talio monovalentes y trivalentes en presencia de promotores según la invención. Los ejemplos 60-77 demuestran adicionalmente que los promotores hacen posible la conversión adicional de talio (I) a talio (III) por encima del 50%.

EJEMPLO 60

El autoclave se carga con una solución de acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,025 M en 13% en volúmen de ácido propiónico, 57% en volúmen de tetrahidrofurano y 25% en volúmen de piridina, junto con 0,5 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 56 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante 3 horas con agitación continua. El autoclave se enfria, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conver-

si3n del 92% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 61

5. Se repite el ejemplo 60 excepto que se emplea una soluci3n de acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentraci3n de 0,025 M en 18% en vol3men de 3cido propi3nico, 77% en vol3men de tetrahidrofurano y 5% en vol3men de piridina. La mezcla de reacci3n resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversi3n del 80% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 62

10. El autoclave se carga con una soluci3n de acetatos de talio (I) y talio (III) cada uno de ellos en una concentraci3n de 0,5 M en 30% en vol3men de 3cido propi3nico y 70% en vol3men de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre 3lmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catal3tico. El autoclave se presuriza con ox3geno molecular a 70kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 90°C durante dos horas con agitaci3n continua. El autoclave se enfria, se despresuriza y la mezcla de reacci3n se analiza resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversi3n del 90% de talio (I) a talio (III).
- 15.
- 20.

EJEMPLO 63

25. Se repite el ejemplo 62 excepto que la soluci3n est3 compuesta de 70% en vol3men de 3cido propi3nico y 30% en vol3men de piridina. Se alcanza una conversi3n del 90% a talio (III).

EJEMPLO 64

30. Se repite de nuevo el ejemplo 62 excepto que la soluci3n est3 compuesta de 56% en vol3men de 3cido propi3nico, 33% en vol3men de piridina y 11% en vol3men de agua. Se obtie-

ne una conversión a talio (III) del 92,4%.

EJEMPLO 65

5. Se repite una vez más el ejemplo 62 excepto que la solución en este experimento está compuesta de 50% en volumen de ácido propiónico, 20% en volumen de piridina y 30% en volumen de diacetato de etilenglicol. Se obtiene una conversión de talio (I) a talio (III) superior al 97%.

EJEMPLO 66

10. Se repite el ejemplo 65 pero se utiliza una temperatura de 110°C y un tiempo de reacción de una hora. Se obtiene una conversión de talio (I) a talio (III) del 84,7%.

EJEMPLO 67

15. Se repite de nuevo el ejemplo 65 pero se utiliza una temperatura de 123°C y un tiempo de reacción de 45 min. La conversión de talio (I) a talio (III) es superior al 93%.

EJEMPLO 68

20. Se repite el ejemplo 66 pero la presión se disminuye a 42 kg/cm² relativos. La conversión de talio (I) a talio (III) es de 80,6%.

EJEMPLO 69

20. Empleando la carga y condiciones de presión del ejemplo 65, la reacción se efectúa a 140°C durante 30 min. La conversión de talio (I) a talio (III) es de 80%.

EJEMPLO 70

25. En este ejemplo se usa el procedimiento del ejemplo 65 empleando una carga compuesta de acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M, en 44% en volumen de ácido pivalico, 16% en volumen de piridina y 40% en volumen de diacetato de etilenglicol.
30. La conversión de talio (I) a talio (III) es de 87,6%.

EJEMPLO 71

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 65 empleando una carga compuesta de acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M en 50% en volumen de ácido acético, 20% de piridina y 30% de diacetato de etilenglicol. La conversión de talio (I) a talio (III) es de 85,8%.

EJEMPLO 72

10. Usando de nuevo el procedimiento del ejemplo 65, pero a 80°C y con una carga compuesta de talio (I) y talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M en 25% en volumen de ácido propiónico, 60% en volumen de piridina y 15% en volumen de triglima, se obtiene una conversión de talio (I) a talio (III) superior al 98%.

15. EJEMPLO 73

20. El autoclave se carga con acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M en 25% en volumen de ácido propiónico, 55% en volumen de piridina, 15% en volumen de diacetato de etilenglicol y 5% en volumen de agua, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico.

25. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70 kg/cm² relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante cuatro horas con agitación continua. Una vez enfriado y despresurizado el autoclave, la mezcla de reacción se analiza resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión superior al 84% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 74

30. El autoclave se carga con acetato de talio (I) y

5. acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M en 25% en volúmen de ácido propiónico, 60% en volúmen de piridina y 15% en volúmen de triglima, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. La reacción se efectua a 70kg/cm² relativos como en el ejemplo 73, pero a 60°C durante dos horas. La mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 63,8% de talio (I) a talio (III).

10. EJEMPLO 75

Se repite el ejemplo 72 pero con una concentración de 0,05 M de platino sobre un soporte de alúmina conteniendo 5% en peso del material catalítico. Se obtiene una conversión del 79,8%.

15. EJEMPLO 76

20. El autoclave se carga con acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración de 0,5 M en 25% en volúmen de ácido propiónico, 60% en volúmen de tetrahidrofurano y 15% en volúmen de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70 kg/cm² relativos, (25°C) y se calienta entonces a 80°C durante cuatro horas con agitación continua. Una vez enfriado y despresurizado el autoclave, 25. la mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 82,6% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 77

30. El autoclave se carga con acetato de talio (I) y acetato de talio (III) cada uno de ellos en una concentración

de 0,5 M en 55% en volumen de ácido acético, 35% en volumen de diacetato de etilenglicol y 10% en volumen de N-metilimidazol, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico.

5. La reacción se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 71. La mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión de 54,4% de talio (I) a talio (III).

En los ejemplos 44-77 el talio ha sido cargado en forma de un acetato. Los ejemplos 78-84 ilustran el empleo de sales de talio, tanto orgánicas como inorgánicas, distintas a los carboxilatos alcanoicos.

10.

EJEMPLO 78

El autoclave se carga con una solución 0,1 M de benzoato de talio (I) en 50% en volumen de ácido propiónico, 30% en volumen de diacetato de etilenglicol y 20% en volumen de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm² relativos (25°C) y se calienta entonces a 110°C durante tres horas con agitación continua. El autoclave se enfría, despresuriza y la mezcla de reacción se analiza, resultanto contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 100% de talio (I) a talio (III).

15.

20.

EJEMPLO 79

El autoclave se carga con una solución 0,1 M de ciclopentadienil-talio (I) en 50% en volumen de ácido propiónico, 30% en volumen de diacetato de etilenglicol y 20% en volumen de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso

25.

30.

5. del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta luego a 110°C durante 2 horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza y la mezcla de reacción se analiza, resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 89% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 80

10. El autoclave se carga con una solución 0,92 M de hidróxido taloso en 50% en volumen de ácido propiónico, 30% en volumen de diacetato de etilenglicol y 20% en volumen de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70 kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta luego a 80°C durante
15. 2 horas con agitación continua. Una vez enfriado y despresurizado el autoclave, la mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión de 89% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 81

20. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de carbonato taloso en 50% en volumen de ácido propiónico, 30% en volumen de diacetato de etilenglicol y 20% en volumen de piridina, junto con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El autoclave se presuriza con oxígeno molecular a 70kg/cm^2 relativos (25°C) y se calienta luego a 110°C durante
25. 3 horas con agitación continua. El autoclave se enfría, se despresuriza, y la mezcla de reacción se analiza resultando contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una
30. conversión del 98% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 82

5. El autoclave se carga con una solución 0,1 M de cloruro taloso en 50% en volumen de ácido propiónico; 30% en volumen de diacetato de etilenglicol y 20% en volumen de piridina, con 0,1 moles por litro de platino soportado sobre alúmina, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. La reacción se efectúa en la forma descrita en el ejemplo 81. La mezcla de reacción resulta contener talio (III) en una cantidad correspondiente a una conversión del 91% de talio (I) a talio (III).
- 10.

EJEMPLO 83

15. Se repite el ejemplo 81 pero con el talio (I) en forma de nitrato taloso. El análisis demuestra una conversión del 85% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 84

20. Se repite de nuevo el ejemplo 81 pero con el talio (I) en forma de sulfato taloso. Se consigue una conversión de talio (I) a talio (III) del 88%.

Promotor del grupo IA - Oxígeno molecular.

EJEMPLO 85

25. El autoclave de 200 cc se carga con una solución 0,6M de ácido acético en acetonitrilo, 0,1 moles por litro de acetato taloso, 0,025 moles por litro de platino, estando el platino soportado sobre alúmina y conteniendo el soporte 5% en peso del material catalítico, y 0,1 moles por litro de acetato sódico. El reactor se presuriza con 35 kg/cm² relativos de oxígeno (25°C) y se calienta luego a 80°C durante 2 horas con agitación continua. Después de enfriar, despresurizar, filtrar y lavar, el análisis del filtrado combinado y de la solución de lavado para el acetato tálico, muestra una conversión de talio
- 30.

(I) a talio (III) del 67%.

EJEMPLO 86

5. Se repite el ejemplo 85 excepto que se utilizan 0,1 moles por litro de acetato de cesio en lugar de acetato sódico. La conversión de talio (I) a talio (III) es del 75%.

EJEMPLO 87

10. Se repite de nuevo el ejemplo 86 excepto que se emplean 0,3 moles por litro de acetato de rubidio en lugar de acetato sódico. El análisis muestra una conversión del 87% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 88

15. Se repite de nuevo el ejemplo 85 excepto que se emplean 0,3 moles por litro de acetato de litio en lugar de acetato sódico. Se obtiene una conversión del 33% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLOS 89 - 91

20. En estos ejemplos, se muestra el efecto de variar las cantidades de potasio. Se repite, en tres experimentos, el ejemplo 85, pero el acetato sódico del ejemplo 85 se sustituye, respectivamente, por 0,05, 0,1 y 0,3 moles por litro de acetato potásico. En la siguiente Tabla I se ofrecen los datos pertinentes.

TABLA I

Ejemplo	Mol/l Sal	Conversión a talio (III)%
89	0,05	50
90	0,1	78
91	0,3	89

EJEMPLO 92

30. Se repite el ejemplo 85 pero se omite de la carga el acetato sódico, es decir la reacción se efectua sin la pre-

sencia de un promotor de acuerdo con la invención. El análisis muestra una conversión del 30% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 93

5. Se repite el ejemplo 85 pero con 0,3 moles por litro de hidróxido potásico como promotor. La conversión de talio (I) a talio (III) es del 78%.

10. Los ejemplos 85-93 demuestran que los metales del grupo IA son promotores para la oxidación de talio (I) a talio (III) por medio de oxígeno molecular empleando catalizadores de metales nobles del grupo VIII y que los metales del grupo IA que tienen pesos atómicos superiores a 10 son particularmente eficaces. Por otro lado, el siguiente ejemplo demuestra que el metal indicado en la patente USA nº 3.399.956, que resulta ser el catalizador más eficaz para el proceso de dicha patente, es decir cobre, no tiene efecto alguno como promotor para los catalizadores de metal noble del grupo VIII de acuerdo con la presente invención.

15.

EJEMPLO 94 CON FINES COMPARATIVOS

20. Se repite el ejemplo 85 excepto que el acetato sódico se sustituye por una cantidad molar igual de acetato cúprico. En la carga o procedimiento del ejemplo 85 no se efectúa ningún otro cambio. El análisis muestra una conversión del 30% de talio (I) a talio (III) correspondiente a la reacción no promovida descrita en el ejemplo 92.

25.

La patente USA nº 3.399.956 muestra también el empleo de metales alcalinos y alcalino térreos como aditivos para el sistema de reacción allí descritos, proporcionando el metal alcalino térreo ilustrado (calcio) mejores resultados que las sales comparables de los metales alcalinos ilustrados.

30.

El siguiente ejemplo demuestra que en el proceso de la presen-

te invención, el calcio tiene un efecto negativo sobre la reacción.

EJEMPLO 95 CON FINES COMPARATIVOS

5. Se repite de nuevo el ejemplo 85 de forma exacta, excepto que el acetato sódico se sustituye por 0,3 moles por litro de acetato cálcico. El análisis muestra solo una conversión del 24% de talio (I) a talio (III).

Promoción con hidroperóxido orgánico - amina y promotores del grupo IA.

10. EJEMPLO 96

15. Un autoclave agitado de 200 cc se carga con una solución que comprende 5% en volumen de agua, 80% en volumen de ácido acético, 5% en volumen de piridina y 10% en volumen de una solución de alcohol ter-butílico, conteniendo hidroperóxido de ter-butilo en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración 0,5 M del hidroperóxido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción contiene también disuelto en la misma una concentración 0,25 M de acetato taloso, junto con 10% en peso de la mezcla de reacción de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 10% del metal catalítico. El autoclave se cierra y agita a 40°C en un baño de temperatura constante durante un periodo de una hora. La mezcla de reacción se filtra entonces para separar el catalizador, se lavan los sólidos filtrados con solución de ácido acético y se analiza el filtrado combinado. La conversión al compuesto de talio (III) resulta ser del 96%.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 97

30. Se repite el ejemplo 96 excepto que la temperatura de reacción se aumenta a 60°C y el tiempo de reacción se disminuye a media hora. Se obtiene una conversión del 75%.

EJEMPLO 98

Se repite el ejemplo 96 excepto que el ácido acético se sustituye por un peso igual de ácido isobutílico. Se obtiene una conversión del 97%.

5.

EJEMPLO 99

Se repite el ejemplo 96 excepto que en lugar de piridina se emplea un peso igual de N-metilimidazol. Se obtiene una conversión del 92%.

EJEMPLO 100

10.

Se repite el ejemplo 96 excepto que la piridina se sustituye por un peso igual de 2,2-bipiridina. Se obtiene una conversión del 94%.

EJEMPLO 101

15.

A un autoclave agitado de 200 cc se carga una solución que contiene 20% en volumen de piridina, 10% en volumen de agua, 60% en volumen de ácido acético y 10% en volumen de una solución de alcohol ter-butílico conteniendo hidroperóxido de ter-butilo en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración 0,5 M del hidroperóxido en la mezcla de reacción.

20.

La mezcla contiene también acetato taloso 0,25 M y 10% en peso de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta, conteniendo el soporte 10% en peso del metal catalítico. El recipiente se cierra y agita a 40°C en un baño de temperatura constante durante una hora. La mezcla de reacción se filtra

25.

luego para separar el catalizador, se lavan los sólidos filtrados con ácido acético acuoso y el filtrado combinado se analiza. La conversión al compuesto de talio (III) es del 97%.

EJEMPLO 102

30.

Se repite el ejemplo 101 excepto que el ácido acético se sustituye por un peso igual de ácido propiónico. Se

obtiene una conversión del 96%.

EJEMPLO 103

5. Se repite el ejemplo 101 excepto que la piridina se sustituye por un peso igual de 2-hidroxipiridina. Se obtiene una conversión al compuesto de talio (III) del 95%.

EJEMPLO 104

10. Se repite el ejemplo 101 excepto que la piridina se sustituye por un peso igual de 3-picolina y el ácido acético se sustituye por un peso igual de ácido propiónico. Se obtiene una conversión del 93% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 105

15. A un autoclave de 200 cc se carga una solución que contiene 20% en volumen de piridina, 10% en volumen de agua, 60% en volumen de ácido acético y 10% en volumen de una solución de alcohol ter-butílico conteniendo hidroperóxido de ter-butilo en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración 0,4 M del hidroperóxido en la mezcla de reacción. La solución cargada al reactor contiene también acetato taloso 0,4 M, acetato tálico 0,4 M y 10% en peso de platino soportado sobre alúmina en forma pulverulenta como catalizador, conteniendo el soporte 10% del metal catalítico. El autoclave se cierra y agita a 60°C en un baño de temperatura constante durante media hora. Después de filtrar la mezcla de reacción y lavar los sólidos filtrados con ácido acético acuoso, el filtrado combinado se analiza y se determina que la conversión de los compuestos de talio (I) a los compuestos de talio (III) es del 90%.

EJEMPLO 106

30. Se repite el ejemplo 105 excepto que el catalizador de platino sobre alúmina se sustituye por un peso igual de

platino soportado sobre carbón activo, conteniendo el soporte 5% en peso del metal catalítico. Se obtiene una conversión del 92%.

EJEMPLO 107

5. Un autoclave agitado de 200 cc se carga con una solución que contiene 70% en peso de agua, 20% en peso de ácido acético, 5% en peso de acetato sódico y 5% en peso de una solución de alcohol ter-butílico conteniendo hidroperóxido de ter-butilo en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración 0,5 M del hidroperóxido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción contiene también acetato taloso 0,25 M. Siguiendo el procedimiento del ejemplo 96, la mezcla se agita a 40°C durante un periodo de una hora, para alcanzar una conversión del 96% al compuesto de talio (III).
- 10.

EJEMPLO 108

15. Se repite el ejemplo 107 excepto que en lugar del acetato sódico se emplea un peso igual de acetato de cesio. La conversión de talio (I) a talio (III) es del 94%.

EJEMPLO 109

20. Se repite el ejemplo 107 excepto que en lugar del acetato sódico se emplea un peso igual de acetato potásico. El análisis muestra una conversión del 91% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 110

25. Se repite de nuevo el ejemplo 107 excepto que en lugar del acetato sódico se emplea un peso igual de acetato de litio. Se obtiene una conversión del 92% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 111 CON FINES COMPARATIVOS

30. Se repite el ejemplo 96 pero se omite la piridina

de la carga, en otras palabras, la reacción se efectúa sin la presencia de un promotor de acuerdo con esta invención. El análisis muestra una conversión del 55% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 112

5. Se repite el ejemplo 96 excepto que en lugar del hidroperóxido de ter-butilo se emplea un peso igual de hidroperóxido de cumeno. Se obtiene una conversión del 87% de talio (I) a talio (III).

EJEMPLO 113

10. Se repite el ejemplo 107 excepto que en lugar del acetato sódico se emplea como promotor un peso igual de hidróxido potásico. La conversión de talio (I) a talio (III) es del 93%.

15. Si bien el proceso de la invención ha sido descrito anteriormente en términos de un medio de reacción líquido, será evidente que puede efectuarse en fase vapor, formando el catalizador un lecho a través del cual se pasan los reactantes.

20. 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.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la conversión de un compuesto de talio(I) a un compuesto de talio (III), caracterizado porque comprende hacer reaccionar el compuesto de talio (I) en un medio líquido con un agente oxidante seleccionado del grupo consistente en hidroperóxido orgánico y oxígeno molecular, en presencia de un metal noble del Grupo VIII, con la condición de que cuando el agente oxidante es oxígeno molecular, el medio líquido posee un pH de por lo menos 0,5 aproximadamente.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente oxidante comprende un hidroperóxido orgánico.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el metal noble del Grupo VIII es platino o rutenio.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el hidroperóxido es hidroperóxido de t-butilo.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente oxidante comprende oxígeno molecular.

25.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el metal noble del Grupo VIII es platino o paladio.

Rg
30.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo una presión

parcial de oxígeno de 0,14 a 700 kg/cm² aproximadamente.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo también en presencia de un promotor que comprende una amina terciaria heterocíclica.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el promotor comprende una piridina.

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción se efectúa en un medio líquido.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal noble del Grupo VIII es platino o paladio.

15. 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción se efectúa bajo una presión parcial de oxígeno de 0,14 a 700 kg/cm² aproximadamente.

20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un promotor que comprende un metal del grupo IA de la Tabla Periódica.

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el metal tiene un peso atómico superior a 10.

25. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el metal es sodio, potasio, cesio o rubidio.

30. 16.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la reacción se efectúa en un medio líquido.

17.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el metal noble del Grupo VIII es platino o paladio.

5. 18.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la reacción se efectua bajo una presión parcial de oxígeno de 0,14 a 700 kg/cm² aproximadamente.

10. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un carboxilato de talio (I) con oxígeno molecular en un medio líquido que tiene un pH de 0,5 a 7 aproximadamente y en presencia de un metal noble del Grupo VIII.

15. 20.- Procedimiento para la conversión de un compuesto de talio (I) a un compuesto de talio (III), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 49 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 NOV 1977

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. PE. 1977

