

27



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. MD.17112.

30 5361

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la halogenación de
compuestos orgánicos"

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
británica, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedi-
miento para la obtención de compuestos orgánicos
halogenados y, más especialmente, a un procedi -
miento para obtener, electrolíticamente, hidro -
5. carburos clorados o clorizados.

30 5361 21



- En la Memoria de la Patente Norteamericana nº 2.519.983, se dá a conocer un procedimiento electroquímico para la fabricación de compuestos de carbono que contengan fluor por electrólisis, de una
5. mezcla que contenga fluoruro de hidrógeno anhidro y un compuesto orgánico, a un voltaje insuficiente para producir fluor. Sin embargo, este procedimiento implica el empleo de un electrólito sobre la base de fluoruro de hidrógeno líquido, y se limita estrictamente a la producción de compuestos fluorados.
- 10.

Los solicitantes han ideado un procedimiento electrolítico, por medio del cual pueden obtenerse compuestos orgánicos halogenados.

- Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la halogenación -y - con preferencia la cloración- de compuestos orgánicos, que comprende el electrolizar un electrolito - fluido que contenga un compuesto orgánico y halógeno electrolíticamente disponible, distinto del fluor.
- 15.

- Por electrólito que contenga halógeno - electrolíticamente disponible, se indica un electrolito que, por electrólisis en ausencia de un compuesto orgánico, proporciona halógeno libre.
- 20.

- Se prefiere que el compuesto orgánico actúe con los demás componentes del electrólito, o sea que se disuelva con estos otros componentes o forme algún complejo con ellos. La naturaleza precisa del complejo o solución presente en el electrólito de este invento, no está perfectamente clara, pero parece ser suficiente que los demás componentes del
- 25.
- 30.

30 538 141 UC



electrólito tengan afinidad para el compuesto orgánico y puedan absorberle para formar una fase fluida - conductora.

5. La composición del electrólito, puede contener ventajosamente un haluro metálico capaz de actuar con el compuesto orgánico a halogenar, y además, uno o más componentes que puedan mejorar la fluidez de la composición a la temperatura del empleo; los ejemplos de estos componentes adicionales incluyen -
10. haluros de metales alcalinos y alcalino-térreos, así como haluros de hidrógeno.

15. Cuando un haluro metálico formador del complejo presente en el electrólito, puede formar también un complejo con el metal alcalino u otros haluros presentes en la composición del electrólito, puede ser necesario utilizarlo en proporción suficiente para proporcionar un exceso superior al necesario para la formación del complejo con cualesquiera componentes, distintos de compuesto orgánico, de que está
20. constituida la composición del electrólito.

25. En el caso de algunos compuestos orgánicos, por ejemplo hidrocarburos, puede ser necesario añadir haluro de hidrógeno para dar lugar a la interacción precisa entre el compuesto orgánico y el haluro metálico.

30. El procedimiento de este invento resulta especialmente aplicable a la producción de compuestos orgánicos clorados, mediante el empleo de una composición electrolítica que contenga el metal o metales necesarios, al estado de cloruros. Si se -

30 5361



desea, sin embargo, pueden usarse otros haluros en lugar de los cloruros o además de estos.

Los haluros metálicos susceptibles de formar complejos con compuestos orgánicos, incluyen los haluros de aluminio, boro, galio, magnesio, zinc de hierro y mercurio y mezclas de los mismos, por ejemplo de haluros de boro y aluminio, pero se prefiere utilizar un haluro de aluminio, especialmente cloruro de este metal. La naturaleza del complejo y su función específica en el procedimiento de este invento, no son perfectamente claras pero parece que en la composición que constituye el electrolito, puede hallarse presente un complejo polar o ionizable.

El haluro de metal alcalino es, convenientemente, un haluro de sodio y, especialmente cloruro sódico, primeramente por su coste y capacidad de obtenerlo, aunque los haluros (y en especial los cloruros) de otros metales alcalinos, por ejemplo potasio o litio, o mezclas de los mismos, pueden utilizarse, si se desea. El haluro de metal alcalino puede substituirse, total o parcialmente, por uno o más haluros de metales alcalino-térreos.

El compuesto orgánico a halogenar, puede ser especialmente un hidrocarburo, aunque el procedimiento de este invento puede aplicarse a la halogenación de otros compuestos orgánicos que contengan por lo menos un átomo de hidrógeno o un substituyente susceptible de reemplazarse por halógeno, por ejemplo éteres y ketonas. Los hidrocarburos adecuados, incluyen alkanos, por ejemplo metano y etano; hidro-

30

27



- carburos aromáticos, por ejemplo benceno y tolueno, e hidrocarburos cicloalifáticos, por ejemplo ciclohexano y sus mezclas. Si el hidrocarburo es insaturado, la halogenación puede realizarse por medio de reacciones de acción y/o sustitución, según las condiciones de electrólisis. Pueden usarse también derivados parcialmente halogenados de dichos compuestos, por ejemplo cloruro de etilo, dicloroetano o clorobenceno, y éstos pueden convertirse en productos más elevadamente halogenados.
- 5.
- 10.

- Se prefiere que las proporciones del haluro de metal alcalino (y/o el haluro de metal alcalino-térreo) y el haluro metálico formador de complejo, se ajusten para proporcionar un punto de fusión convenientemente bajo para la composición del electrólito. Puede conseguirse esto utilizando mezclas de varias sales, por ejemplo una mezcla de cloruro de sodio/cloruro de aluminio a la que se han añadido proporciones reducidas de otras tales como fluoruros o bromuros (convenientemente sales de metales alcalinos) o haluros de metales alcalino-térreos, o sus combinaciones, para reducir el punto de fusión. Para proporcionar un electrólito de fluidez adecuada, resulta especialmente útil una composición que se aproxime a una mezcla eutéctica que tenga un punto de fusión inferior al punto de fusión de las sales componentes.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se prefiere que la composición que constituye el electrólito, sea prácticamente anhidra para reducir al mínimo la hidrólisis de cualquier complejo
- 30.



jo que contenga el compuesto orgánico; sin embargo - en ciertos casos pueden tolerarse proporciones reducidas de agua.

- La composición formadora del electrólito,
5. puede prepararse mezclando o calentando juntos el haluro o haluros de metal componentes, y el compuesto orgánico. Corrientemente, a causa bien de las propiedades físicas del compuesto orgánico o del calor desprendido durante su interacción con la sal metálica
 10. es más conveniente (a) añadir el compuesto orgánico, o el compuesto orgánico junto con un haluro de hidrógeno, a una mezcla fundida de los haluros metálicos, o (b) formar primero el complejo o solución del compuesto orgánico con o en los haluros metálicos (por
 15. ejemplo cloruro de aluminio) y disolver luego este complejo en una fusión de la sal o sales restantes - necesarias para formar la composición constitutiva - del electrólito (por ejemplo cloruro sódico). Esta - composición puede prepararse directamente antes del
 20. empleo, siendo en tal caso trasladada convenientemente en estado fluido a la cuba de electrólisis, o puede dejarse enfriar y almacenarse para su empleo posterior. Se prefiere evitar en todos los casos el acceso de la humedad a la composición formadora del
 25. electrólito, y que los componentes usados para prepararla sean prácticamente anhidros. Debe cuidarse especialmente, durante la producción de la composición formadora del electrólito, de evitar todo aumento de
 30. temperatura en la mezcla, susceptible de descomponer el compuesto orgánico.



30 5361

Se ha observado que, en general, el procedimiento de este invento proporciona los derivados más altamente halogenados del compuesto orgánico; así, - por ejemplo, el etano ha proporcionado percloroetano, hexacloroetano y tetracloroetano-sim. Sin embargo, pueden obtenerse también compuestos menos intensamente halogenados, tales como cloruro de etilo, partiendo del etano.

La cuba electrolítica para aplicar el procedimiento de este invento, es, con preferencia, de un tipo en el que se impide la mezcla de los productos del ánodo y del cátodo, por ejemplo por la forma de dicha cuba o por una separación o diafragma acoplado. Cualquiera de estos diafragmas ha de construirse de un material que sea resistente al electrólito o a los productos de la electrólisis, y proporcione un paso continuo para el electrólito con objeto de permitir la circulación de corriente, por ejemplo vidrio sinterizado o aglomerado, o tela tejida de vidrio. La conducción puede ser mono-, o poli-iónica, y puede ser totalmente por iones positivos o negativos, o por ambos, en cualquier proporción.

La electrólisis puede realizarse a cualquier temperatura a la que la composición constitutiva del electrólito sea fluida, pero por debajo de la temperatura a que el producto halogenado o el compuesto orgánico de que se deriva, experimenta una degradación térmica excesiva, y con preferencia, a una temperatura del orden de 90 a 220°C. Se prefiere realizar la electrólisis a un potencial comprendido entre 2 y 10

36 5361



1964

voltios, y preferentemente, entre 2 y 5 voltios.

- Durante la electrólisis, de acuerdo con el procedimiento de este invento, se ha comprobado que la presencia de halógeno libre (por ejemplo cloro) en el anolito es difícilmente detectable en muchos casos, por ejemplo al obtener hidrocarburo clorado de un hidrocarburo. Cuando no se introduce hidrocarburo en el anolito, pueden descubrirse cuantiosas cantidades de cloro durante la electrólisis (por ejemplo utilizando indicador yoduro de almidón).

- Cuando el componente orgánico del electrólito se convierte en el ánodo durante la electrólisis en un derivado clorado del mismo, el suministro de compuesto orgánico para la cloración, puede mantenerse bien por adición de más compuesto verdadero, (por ejemplo un hidrocarburo) al electrolito fundido, o por adición de un complejo previamente formado, por ejemplo un complejo cloruro de aluminio/hidrocarburo, o un complejo cloruro de aluminio/hidrocarburo/cloruro de hidrógeno. Si el compuesto orgánico es gaseoso o se vaporiza fácilmente, puede añadirse convenientemente por barboteo en el electrolito, en la zona adyacente al ánodo. Según la constitución del electrólito, las condiciones de electrólisis y el compuesto orgánico especial en cuestión, el producto halogenado puede mantenerse o retirarse del electrólito. Si el producto tiene volatilidad suficiente, puede volatilizarse desde la cuba, y puede obtenerse de los gases de salida,

30 536 410



por métodos convencionales, por ejemplo condensación y destilación fraccionada. Si no es suficientemente volátil, puede separarse por ejemplo por extracción o cristalización mediante disolventes, 5. o combinaciones de ambas técnicas. Cualquier haluro de hidrógeno que salga de la cuba puede hacerse circular de nuevo al interior de la misma.

Los materiales de construcción de la cuba, y en especial los electrodos, pueden ser cualesquiera de los conocidos en la técnica como dotados de estabilidad adecuada para las condiciones térmicas y químicas de aquella. Así, el ánodo puede 10. construirse por ejemplo de platino o níquel o (para unos límites de temperatura inferiores) hierro, 15. aluminio, carbón o grafito. El cátodo puede construirse por ejemplo de hierro, vanadio, tungsteno, níquel, platino, carbón o grafito.

Las condiciones generales de electrólisis, pueden variar considerablemente. La densidad de corriente a utilizar, por ejemplo, puede tender 20. a limitarse por la capacidad de conducción de corriente de cualquier diafragma empleado, y por tanto, es corrientemente dependiente del tipo especial de la cuba.

25. El procedimiento de este invento, puede utilizarse para conseguir grados variables de halogenación, por elección adecuada del electrólito y de las condiciones de electrólisis. Para realizar la halogenación ulterior, el producto halogenado 30. intermedio ha de retenerse en el electrólito un periodo

3 5351



- suficiente para que la ulterior halogenación se realice. Así, por ejemplo, el departamento anódico de la cuba puede hacerse largo con respecto a su sección transversal, con objeto de que la mezcla íntima y completa en el interior del departamento, se retrase y exista un paso progresivo de electrólito a través de zonas en las que el complejo inicial (por ejemplo etano/cloruro de aluminio, se halogena, y luego en el que el complejo del producto parcialmente halogenado (por ejemplo cloruro de etilo/cloruro de aluminio) se halogena en mayor grado.
- 5.
- 10.

- Para reducir al mínimo la formación de productos catódicos inconvenientes, por ejemplo depósitos sólidos que contengan metal alcalino u otros metales o hidruros metálicos, pueden realizarse adiciones al electrólito en la zona adyacente al cátodo, de un material que convierta dichos depósitos a una forma soluble o impida su depósito. Un aditivo especialmente conveniente para este objeto, es un haluro de hidrógeno, especialmente cloruro de hidrógeno, que puede hacerse pasar en forma de corriente continua o intermitente, a través del electrólito. Si se desea, el cloruro de hidrógeno puede añadirse a la vez a las zonas anódica y catódica.
- 15.
- 20.

25. En los dibujos adjuntos se representan cubas adecuadas para la aplicación del procedimiento de este invento, que de ningún modo han de considerarse como limitadoras del mismo; la figura 1, representa un corte transversal a través de una cuba rectangular; la figura 2, un corte transversal a través
- 30.

30 5361 2



de una cuba cilíndrica; la figura 3, un corte transversal del conjunto anódico de la figura 2 a lo largo de la línea A-A', y la figura 4, un corte transversal a través de una cuba esférica.

5. En la figura 1, la pared 1 (convenientemente de níquel) de la cuba, actúa como ánodo y está conectada a un conductor positivo 2. La pared opuesta 3. de la cuba se construye convenientemente de acero suave. Un conductor negativo 4, está conectado a un cátodo 5. de tela metálica (convenientemente de hierro) que se separa del cátodo por un diafragma 5 (convenientemente preparado con tela de fibra de vidrio tejida) mantenido en un bastidor 7, convenientemente de acero suave. El diafragma de tela de fibra de vidrio, ha de lavarse en ácido crómico, enjuagarse con agua y secarse antes del uso.
10. Los tubos de entrada 8 y 9 se utilizan para introducir etano y ácido clorhídrico gaseoso seco, en la base de los departamentos anódico y catódico, respectivamente. Los tubos de salida o escape 10 y 11 conducen gases desprendidos en los departamentos anódico y catódico respectivamente, al exterior de la cuba. Los gases desprendidos en el departamento anódico, pueden conducirse por el tubo 10 a un colector frío (no representado) en el que pueden condensarse fácilmente los componentes licuables. Los extremos superior e inferior de la cuba, se obturan mediante empaquetaduras 12, convenientemente de politetrafluoroetileno, para impedir el escape de gas o del producto fundido 13.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

30 536 1/2



En el empleo, toda la cuba se halla en el interior de un horno cuya temperatura puede regularse como se desee.

- En la figura 2, un cilindro 1. de acero suave, que actúa como cuerpo exterior de la cuba y que tiene una llave de evacuación 2, en su base, está rodeado por medios de caldeo y calorifugado térmico 3. Para conducir el ácido clorhídrico gaseoso al interior de la base de la cuba se utiliza un tubo 4 perforado en su extremo inferior. El cuerpo 1. de acero suave, actúa también como ánodo y se conecta a un suministro negativo de electricidad 5. En el interior del cuerpo 1. está sostenido un conjunto anódico que consiste en una serie de varillas de níquel 6 separadas alrededor de discos de níquel perforados 7 y conectadas eléctricamente a los bordes de éstos. Alrededor de la parte exterior de este conjunto anódico, se ajusta una funda de tejido de vidrio 8, que actúa como diafragma.
- El etano gaseoso puede introducirse a la base del departamento anódico, por medio del tubo 9. El nivel de la masa fundida 10. en el depósito 1, puede observarse a través del visor de cristal 11. Los gases que escapan del departamento anódico, pasarán al exterior por el tubo 12, y los desprendidos del departamento catódico, saldrán por el tubo 13. El ánodo está conectado a un conductor positivo 14; en 15 se representa un receptáculo para un termopar que penetra hasta debajo de la superficie de la masa fundida, en el departamento anódico.

30 5391



2700

La figura 3, representa un corte transversal del conjunto anódico por la línea A-A' de la figura 2, y muestra el tubo 9. de introducción de etano, un disco separador 7, las varillas de níquel 6 y las varillas separadoras 16 de politetrafluoroetileno, rodeadas por la funda 8 de tela tejida de fibra de vidrio.

En la figura 4, un frasco 1. de vidrio, esférico, o balón, contiene el electrólito fundido. En el que penetra un tubo 4 a través del cual puede pasar el etano. Penetran también en la masa fundida, un agitador 4, una bobina helicoidal 5 de alambre de níquel que actúa como ánodo y un conjunto catódico 6, constituido por un cuerpo 7. al que está acoplado una bobina helicoidal de alambre de hierro 8 que, a su vez, está conectada a un conductor negativo 9; y se halla rodeada por un manguito 10 de tela de fibra de vidrio. Un tubo 11 se prolonga hacia abajo por el centro del conjunto catódico, y termina en la base de la bobina de hierro 8. Este tubo se utiliza para suministrar ácido clorhídrico gaseoso al espacio catódico. Los gases desprendidos en el conjunto catódico, salen de la cuba por el tubo 12. Los gases originados en el conjunto anódico se desplazan al exterior de la cuba a un colector frío (no representado) por un tubo 13. El balón se calienta por un dispositivo 14 y alrededor de la parte superior de aquél se acoplan bobinas de calefacción 15 y aislamiento térmico 16.

Este invento se aclara, sin limitarse, por

30 536 1/2 700



los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.

5. Se preparó una composición-electrólito fundiendo juntas 240 partes de NaAlCl_4 y 50 partes de cloruro de aluminio anhidro. Este material corresponde al cloro-aluminato sódico, NaAlCl_4 que contenga adicionalmente 17,3 % de cloruro de aluminio.

10. Esta composición-electrólito se electrolizó a una temperatura mantenida entre 164° y 174°C, como anolito en una cuba en forma de U, de vidrio, con departamentos anódico y catódico separados por un diafragma de vidrio sinterizado, y un ánodo de níquel y un cátodo de acero suave. Como catolito, se utilizó cloroaluminato de sodio.

15. La cuba estaba constituida por tubos de vidrio de 25 mm. de diámetro, con un disco de vidrio sinterizado de 15 mm. de diámetro en el fondo de la U. El ánodo era una hélice de alambre de níquel aplastado, y el cátodo estaba constituido por una hélice de alambre de acero suave.

20. La electrólisis se aplicó durante 135 minutos, mientras se hacía pasar una proporción equimolar de etano y cloruro de hidrógeno al anolito, a través de un tubo sumergido, y se introducía cloruro de hidrógeno en el catolito. La corriente de electrolización era de 0,2 amperios. El etano empleado procedía de una bombona de tipo comercial (análisis: 96 % de etano, 3% de etileno, 0,5 % de metano, 0,5 % de propileno y 100 partes por millón de acetileno).

30.



En el cátodo se desprendió hidrógeno en un volúmen, primero aproximadamente indicador del 100 % de eficiencia en la corriente circulante.

5. El gas saliente del departamento anódico, que contenía el exceso de etano y cloruro de hidrógeno introducido, se hizo pasar a través de un condensador mantenido a -78°C , y se obtuvo un condensado líquido que, por análisis (cromatografía de la fase en vapor y espectroscopia infraroja) se comprobó que estaba constituido principalmente por cloruro de etilo, con pequeñas proporciones de 1:2-dicloroetano, hexacloroetano, tetracloroetileno, y trans dicloroetileno, y algo de etano y cloruro de hidrógeno.

15. EJEMPLO 2.

Se preparó un electrólito fundiendo 148 g. de cloruro de aluminio con 60 g. de cloruro sódico. La masa así fundida estaba constituida por 200 g. de cloroaluminato-sódico (NaAlCl_4) con un 4 % de exceso de cloruro de aluminio. La mezcla fundida se electrolizó en una cuba rectangular, análoga a la representada en la figura 1. El sistema de recogida de productos estaba revestido de pan de aluminio, para excluir la luz. La tela de fibra de vidrio que constituía el diafragma, antes del acoplamiento, se lavó con ácido crómico y se secó.

El etano procedente de una bombona comercial, purificado en una torre contenía un fluido constituido por 14 partes de nitrato de plata al 2% en ácido sulfúrico mezclado con 1 partes de solución -

3 5361



5. saturada de sulfato de níquel en ácido sulfúrico, se hizo pasar a razón de 1,2 litros/hora en dirección ascendente, a través del departamento de anolito. El cloruro de hidrógeno seco se hizo circular en dirección ascendente, a razón de 3,3 litros/hora, a través del departamento de catolito.

10. La electrólisis se practicó durante 75 minutos, con la masa fundida a 190°C, y aproximadamente a la presión atmosférica, con una corriente de electrolización de dos amperios y una tensión de 4 voltios. Los 550 cc de gas desprendido del cátodo se recogieron en un frasco de Marriotte. El gas desprendido del departamento anódico, se hizo pasar a través de tubos calentados, a un colector enfriado a -70°C. Al terminar la electrólisis, el producto del colector se diluyó con tetracloruro de carbono tipo reactivo, y la solución se analizó por cromatografía en fase de vapor. El análisis demostró que el producto recogido en el colector contenía 0,22 g de tetracloroetileno y 0,23 g de hexa-
15. cloroetano. No se descubrió cloro en la corriente de gas del anolito no en el análisis del producto.
20.

EJEMPLO 3.

25. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que se hizo pasar una corriente media de 5 amperios, durante 3,5 horas, a un potencial de electrolización de 4 voltios. Se desprendieron en el cátodo 1,75 litros de gas, y el producto anódico se comprobó que contenía 0,85 g. de hexa-
cloroetano y 1 g. de tetra-
cloroetileno.

30. EJEMPLO 4.



30 53 312

Se electrolizó una mezcla de 4,275 kg de cloro aluminato sódico y 225 g de cloruro de aluminio, en una cuba tal como se representa en las figuras 2 y 3, que contenía un cuerpo cilíndrico de acero suave, que servía como cátodo, y una caja concéntrica de alambre de níquel sobre la cual se envolvió una funda de fibra de vidrio tejida, en forma de diafragma, previamente tratada como se indica en el Ejemplo 2.

- El etano purificado como en el Ejemplo 2, se hizo pasar a través del anolito, a razón de 3 litros/hora y a través del catolito se hizo circular cloruro seco de hidrógeno a un ritmo de 10 litros/hora. La electrólisis se aplicó a 180°C. y a la presión atmosférica, en una corriente de electrólisis de 10 amperios y un potencial de 3,4 voltios. En el transcurso de 1 hora de ensayo, después de un período de pre-electrólisis de 5 horas, el volumen de gas desprendido en el cátodo fue de 4,5 litros. La corriente de producto anódico, analizada como en el Ejemplo 2, contenía 2,1 g de hexacloroetano. El producto anódico cuyo ritmo de circulación era de 4,4 litros/hora, contenía 20 % volumen/volumen de cloro.

EJEMPLO 5.

- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que la electrólisis se realizó a una temperatura de 200°C, y el producto se recogió durante un período de 2 horas. En el cátodo se desprendieron 8,3 litros de gas. El gas desprendido en el ánodo contenía 0,90 litros de cloro, 7,2 g de hexacloroetano, 0,625 g de tetracloroetano-sim y 0,14 g de tetracloroetileno.



30 5361

27

EJEMPLO 6.

Una masa fundida que contenía aluminato sódico y 10 % de exceso de cloruro de aluminio, se utilizó como anolito, y se empleó como catolito una masa fundida de aluminato sódico, en la cuba representa en la figura 4.

A través del anolito se hizo pasar etano, purificado como en el ejemplo 2, a razón de 1,67 litros/hora, y a través del catolito se hizo pasar ácido clorhídrico seco a un ritmo de 1,8 litros/hora, durante un período de 3,5 horas. Se utilizó una corriente de 3,1 amperios a un potencial de entre 4,5 y 5 voltios. La temperatura a que se llevó a cabo la electrólisis era de 183-190°C, y el producto desprendido del ánodo contenía 0,67 g. de hexacloroetano, y 1,53 g de tetracloroetileno.

EJEMPLO 7.

En el departamento del anolito de una cuba del tipo de tubo en U sencillo figuraba una masa fundida constituida por 110 g de cloruro férrico anhidro y 40 g de cloruro sódico, y el departamento de catolito de dicha cuba contenía una masa fundida constituida por 105 g de cloruro de aluminio y 45 g de cloruro sódico. La cuba de vidrio tenía dos ramas verticales de 38 mm. de diámetro y 127 mm de longitud conectadas en la parte inferior por un disco de vidrio sinterizado de 20 mm de diámetro de porosidad número 0, que servía como diafragma; Se adoptaron medidas para suministrar gas a los departamentos de anolito y catolito, mediante tubos sumergidos, a través de las partes superiores de la cuba que



30001

5. contenía también tubos calentados de salida y sostenía un termómetro en el anolito. En el interior del departamento del anolito se sujetó un alambre de platino de 1 mm. de diámetro y 10 cm. de longitud, y en el departamento del catolito se sujetó un alambre de hierro de 3 mm. de diámetro y 10 cm. de longitud.

10. El etano purificado como en el Ejemplo 2, se hizo pasar al interior del departamento del anolito a razón de 2 litros/hora, y a través del catolito se hizo circular cloruro de hidrógeno seco a un ritmo de 1,5 litros/hora. La electrólisis se realizó a 170°C. y a la presión atmosférica, con una corriente de 0,2 amperios y 4,3 voltios. El producto anódico de un ensayo de 4 horas, se recogió en un colector frío a -70°C y se analizó como en el ejemplo 2. En el gas desprendido en el ánodo, se descubrió cloro y en el cátodo se produjo hidrógeno, a razón de 25 moles/hora, aproximadamente. El producto contenía 0,5 g. de 1,2-dicloroetano y trazas de cloruro de etilo.

20. EJEMPLO 8.

25. Una masa fundida, constituida por 400 g de cloruro mercuríco y 110 g. de cloruro potásico, se electrolizó en la cuba tubular descrita en el ejemplo 7. El cátodo consistía en una tela metálica de hierro de 20 cm. de superficie y el ánodo estaba constituido por alambre de platino de 10 cm. de longitud y 1 mm. de diámetro.

30. El etano purificado como en el Ejemplo 2, se hizo pasar a través del anolito, a razón de 5 litros/hora; la electrólisis se aplicó a 270°C y a la presión



atmosférica, con una corriente media de 0,2 amperios y un voltaje que ascendió de 3 a 10 voltios durante las 2 horas del ensayo. El producto anódico se recogió en un colector frío a -70°C . Al terminar el ensa-

5. yo, se habían condensado aproximadamente 0,2 mol de un líquido claro en el colector, y el análisis por cromatografía de la fase de vapor, acusó que el producto era, principalmente, cloruro de etilo con trazas del isómero cicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, -
10. tetracloroetileno y otros dos componentes con tiempos de retención análogos al cloruro de vinilo, y - trans 1,2-dicloroetileno. No se descubrió cloro en el gas desprendido en el ánodo.

EJEMPLO 9.

15. Se preparó una masa fundida constituida por 90 g. de cloruro sódico y 210 g. de cloruro de aluminio, y se colocaron 150 g. de la misma en el departamento de anolito de una cuba tipo U sencillo. La cuba de vidrio estaba constituida por
20. dos ramas verticales de 38 mm. de diámetro y 12,7 cm de longitud, conectadas en su parte inferior por un disco de vidrio sinterizado de 20 mm. de diámetro, - que servía como diafragma. El ánodo era una hélice - de alambre de níquel de 10 cm. de longitud y 3 mm.
25. de diámetro sujeto en el interior del departamento - de anolito, y el cátodo era una hélice análoga de alambre de hierro, sujeta en el departamento del catolido.

30. La electrólisis se realizó durante 5,4 horas a una temperatura de 160°C . con una corriente de

30 7301

27 OCT 1963



0,02 amperios. Al anolito, y por tubo sumergido, se introdujo una mezcla seca de etano comercial y cloruro de hidrógeno, y al catolito se introdujo cloruro de hidrógeno seco.

5. En el cátodo se desprendió hidrógeno a un ritmo de 35 cc/hora, que corresponde a una eficiencia de la corriente, del 40 %. En el gas desprendido del ánodo, se descubrió cloro. Este gas se hizo pasar a través de un colector frío, mantenido a -70°C . Parte del material que se condensó en el colector frío se vaporizó al calentarse a la temperatura ambiente, dejando un residuo de unos 0,2 g. de líquido. El análisis infra-rojo demostró que la fracción volátil contenía 0,049 litros de 1,2-dicloroetano, y que el líquido contenía 60 % de 1,2-dicloroetano y 40 % de 1,1, 2,2-tetracloroetano.
- 10.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 28 de Octubre de 1.963 bajo el número 42395/63, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España "Procedimiento para
- 20.
- 25.
- 30.

30 5361

27



la halogenación de compuestos orgánicos", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la halogenación de compuestos orgánicos" que comprende el electrolizar un electrolito fluido que contenga un compuesto orgánico y halógeno electrolíticamente disponible, distinto de fluor.
10. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado, porque el compuesto orgánico está clorado.
15. 3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado, porque el compuesto orgánico actúa con, o forma un complejo con otro componente del electrólito.
20. 4ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el electrólito contiene 1 o más haluros metálicos.
25. 5ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 3ª ó 4ª, caracterizado, porque 1 o mas haluros metálicos actúan con el compuesto orgánico, o forman un complejo con él.
30. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el electrólito contiene cloruro de aluminio.
- 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones, anteriores, caracterizado, porque el electrólito contiene cloruro férrico.
- 8ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, por

30 5361

27



que el electrólito contiene cloruro mercurico.

5. 9a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el punto de fusión del electrólito se reduce por la presencia de una sal distinta de la que actúa con el compuesto orgánica o forma un complejo con él.

10a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el electrólito contiene cloruro sódico.

10. 11a.- Procedimiento, según reivindicación 10a, caracterizado, porque el electrólito contiene mas de 1 mol de cloruro de aluminio, por mol de cloruro sódico.

15. 12a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el electrólito es prácticamente anhidro.

20. 13a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el compuesto orgánico es un compuesto orgánico saturado.

14a.- Procedimiento, según reivindicación 13a, caracterizado, porque el compuesto orgánico es metano o etano.

25. 15a.- Procedimiento, según reivindicación 13a, caracterizado, porque el compuesto orgánico es un compuesto orgánico clorado.

30. 16a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque la electrólisis se realiza entre una temperatura de 90° y 220°C.

27

30 5361



17^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el potencial usado en la electrólisis es de entre 2 y 10 voltios, con preferencia entre 2 y 5 voltios.

18^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, por añadirse cloruro de hidrógeno al electrolito, durante la electrólisis.

19^a.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado, porque el compuesto orgánico se añade al electrolito durante la electrólisis.

20^a.- "Procedimiento para la halogenación de compuestos orgánicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid, 27 OCT. 1964

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. SOMEZ ACEBO Y MODESTO



27 OCT
ESCALA
VARIABLE

30 53

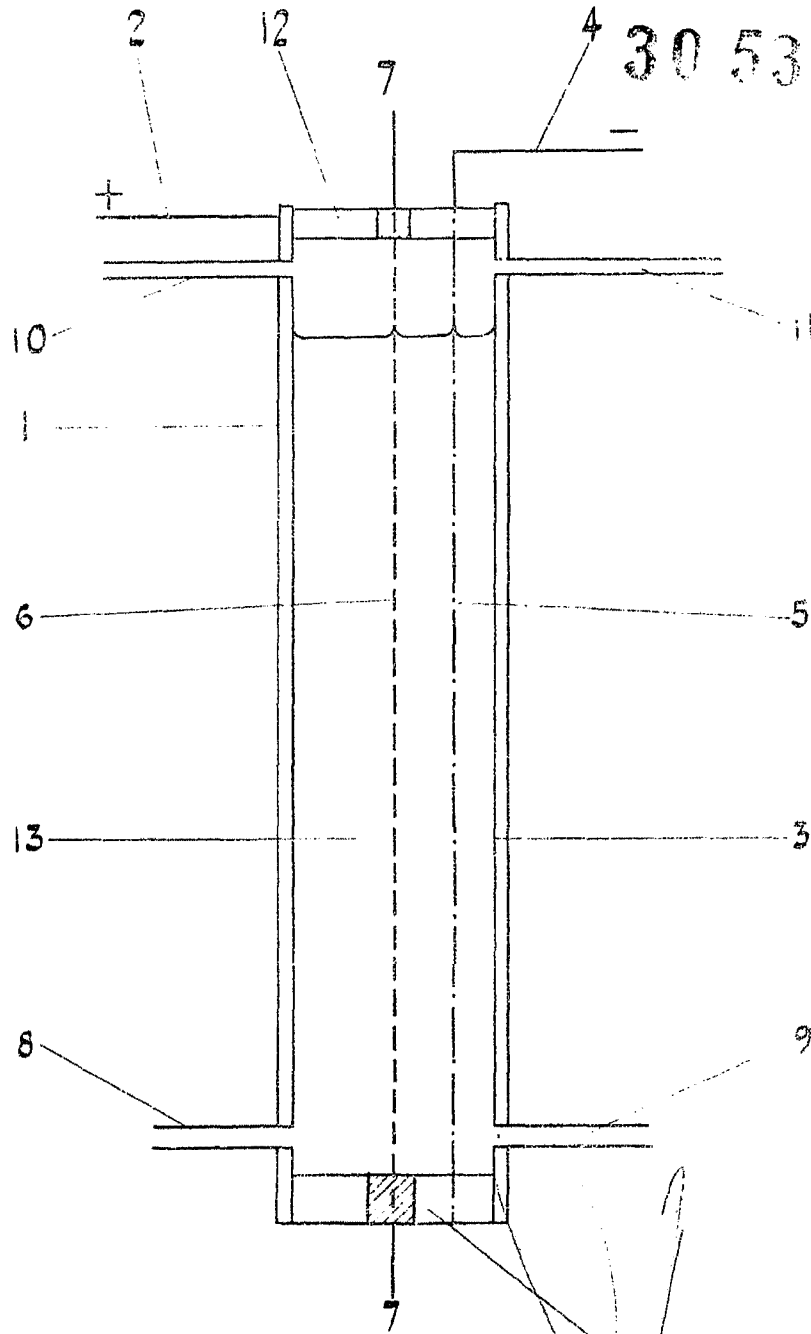


FIG. 1

27 OCT. 1958
Madrid
A. GONZÁLEZ ALBA, Y. NOBIL



30 536 127 OCT.

ESCALA VARIABLE

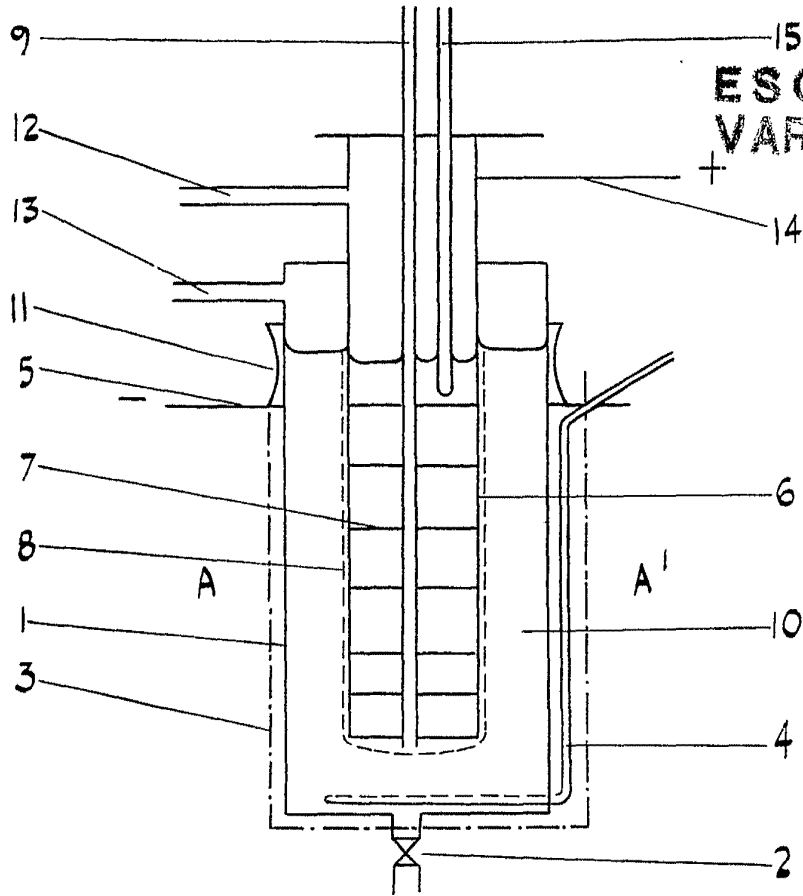


FIG. 2

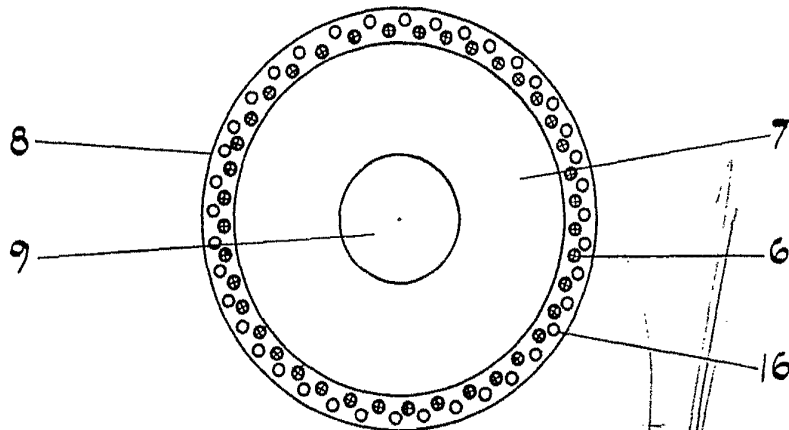


FIG. 3

27 OCT. 1904
Madrid
J. GOMEZ ACEBO Y MODER

305391

ESCALA
VARIABLE

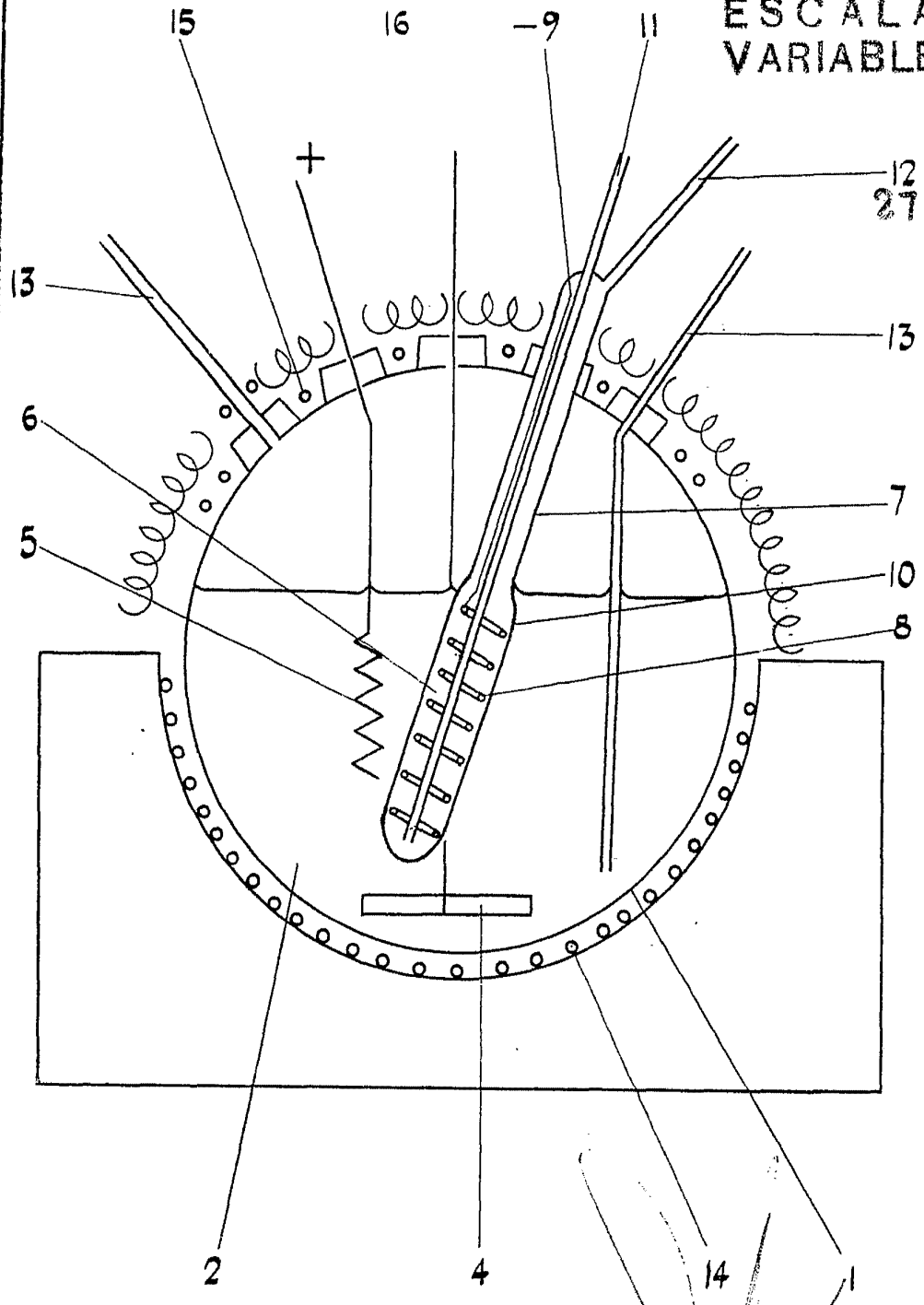


FIG. 4

Madrid 27 OCT 1954
J. GOMEZ ALONSO - INGENIERO