

323793 -4 MA



PATENTE DE INVENCION

Le A 9305-Sp.

323793

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION  
ELECTROQUIMICA DE OLEFINAS EN OXIDOS  
OLEFINICOS".

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en :  
Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Se conoce la obtención de óxidos de olefinas partiendo de olefinas mediante un procedimiento electroquímico, en el cual una solución acuosa de un halogenuro de metal se electro  
5. liza en un sistema electroquímico y la olefina



- se introduce en las proximidades del ánodo en la reacción y a continuación se deshidrohalogeniza la halohidrina formada primariamente en un sistema electroquímico bajo formación del óxido de la olefina (véanse patente Belga Nº 637.691 y patente francesa Nº 1.375.973). El procedimiento se realiza especialmente trasladando el electrólito desde el recinto del ánodo, a través de un diafragma, al recinto del cátodo formándose de la olefina introducida en el recinto del ánodo, bajo el efecto electroquímico, la halohidrina olefínica, ésta se transporta disuelta en el electrólito a través del diafragma y en el recinto del cátodo, bajo los efectos del estado alcalino allí existente, se transforma en el óxido olefínico. Varios de estos sistemas de ánodo, diafragma y cátodo se pueden reunir para formar un grupo de celdas.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como diafragma, que efectúa la separación entre el recinto del ánodo y del cátodo, se puede emplear, según este procedimiento, un material inerte que sea permeable o poroso, tal como por ejemplo, amianto, teflon, polietileno, etc.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que la obtención por vía electroquímica de óxidos olefínicos partiendo de olefinas en un sistema compuesto de un ánodo, un cátodo y un diafragma dispuesto entre ambos, con ayuda de un electrólito acuoso, en el cual la olefina se introduce en las proximidades del ánodo, se puede realizar en forma especialmente ventajosa, si como diafragma se emplea un tejido de fibras de
- 25.
- 30.

323793 - 3 -



poliacrilnitrilo.

- El tejido puede estar constituido exclusivamente de hilos individuales (monofils) o también de hilados que se hayan obtenido de hilos sin fin o fibras de mechón. Pero también se pueden emplear en la trama y la urdimbre distintas formas de fibras de poliacrilnitrilo, por ejemplo, en la urdimbre monofils, en la trama hilos hilados de fibras. Como grosores para el tejido para el diafragma se pueden emplear, por ejemplo, aquéllos de 0,1 hasta 1,5 mm, especialmente 0,2 hasta 1 mm. Puede ser ventajoso encoger térmicamente el tejido antes de su empleo, según la presente invención. Pero también se puede someter el tejido a un proceso de esponjamiento antes de su empleo, por ejemplo con disolventes orgánicos, por ejemplo, con aquéllos que se forman en el transcurso del proceso electroquímico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los tejidos empleados, según la presente invención, pueden estar compuestos de poliacrilnitrilo puro o también de polimerizados mixtos con por lo menos un 85% de acrilnitrilo ligado. Los componentes restantes pueden estar compuestos de los demás componentes usuales empleados para la polimerización mixta, por ejemplo, acetato vinílico o acrilato metílico.
- 20.
- 25.

- Es conveniente situar el diafragma de tejido de poliacrilnitrilo lo más cerca posible al cátodo. El cátodo se emplea ventajosamente en forma de una red de alambre a la cual se
- 30.



- arrima el tejido de poliacrilnitrilo. Estos tejidos de poliacrilnitrilo se caracterizan, al emplearse como diafragma, por una gran estabilidad, tanto en lo que se refiere a la constancia de los resultados en el servicio, como también con respecto a la estabilidad química y mecánica. El tejido de poliacrilnitrilo se puede fabricar en forma muy igualada y da por lo tanto un diafragma que es igual de permeable en toda su superficie. También esta circunstancia contribuye a un efecto favorable.
- 5.
- 10.

- Como material a emplear para la obtención de los óxidos olefínicos son especialmente adecuadas las monoolefinas gaseosas, tal como etileno, propileno y butileno, pero también las monoolefinas halogenadas, tal como por ejemplo, el cloruro alílico. Como electrólito se pueden emplear, por ejemplo, soluciones acuosas de cloruro sódico y potásico o sus mezclas. La concentración de las sales en el electrólito puede ascender, por ejemplo, a 2 hasta 20%, preferentemente 3 hasta 15%. El ánodo y el cátodo pueden estar desarrollados en forma rectangular poniéndose los dos electrodos paralelos uno enfrente del otro. El ánodo será ventajosamente poroso de manera que la materia prima gaseosa a introducir se pueda hacer pasar a través de los poros del ánodo hacia el recinto del ánodo. Pero también se pueden introducir las olefinas gaseosas a través de una frita o similar dispuesta debajo del ánodo u otro medio de distribución similar. Asimismo se pueden emplear otros métodos para la introducción
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



de las olefinas siempre que quede garantizada una fina distribución del gas en el anolito.

Como materia<sub>1</sub> anódica es por ejemplo, adecuado el grafito, pero también el titanio platinado.

5. El electrólito acuoso se introduce en el recinto del ánodo y a través del diafragma y el cátodo se pasa al recinto del cátodo impulsando entre 10 hasta 100 cm<sup>3</sup>/minuto a través de 1 dm<sup>2</sup> de superficie de cátodo. El catolito que sale del recinto del cátodo puede liberarse, por ejemplo, mediante destilación, del óxido olefínico en él contenido y retornarse al recinto del ánodo cerrando así el circuito. Cuando los productos secundarios que se forman en la electrólisis, se han acumulado hasta cierto grado en el electrólito en
10. circulación, es ventajoso evacuar una parte del electrólito fuera del circuito y sustituirle por electrólito fresco. Se puede trabajar, por ejemplo, con intensidades de corriente de 2 hasta 50 Amp/dm<sup>2</sup> de superficie de electodos, con tensiones de 3,2 hasta 5
15. voltios y con temperaturas de 20 hasta 90°C. Ventajosamente se trabaja a presión normal, pero también se puede trabajar a presión ligeramente más elevada. La alimentación de la olefina a través del recinto del ánodo se selecciona convenientemente de manera
20. que en una sola pasada se reaccione aproximadamente un 5 hasta un 95 %.

- Pero también se puede hacer reaccionar el anolito cargado con la halohidrina, fuera de la celda, con el catolito bajo formación del óxido olefínico e introducir la mezcla reaccionada de anolito
- 30.



y catolito de nuevo al recinto del ánodo o bien del cátodo.

EJEMPLO 1 -

- Se empleó una celda de electrólisis con
5. un ánodo de grafito de  $1,5 \text{ dm}^2$  que tenía enfrente un cátodo de red de alambre de igual superficie. En el lado del ánodo dirigido hacia el cátodo se había aplicado una tela de tejido de poliacrilnitrilo que se había fabricado de hilos de  $0,2 \text{ mm}$ .
10. El grosor total de la tela era de  $0,5 \text{ mm}$ . Como electrólito sirvió una solución al  $9,3\%$  de sal común. De ésta se enviaron por hora 2 litros desde el recinto del ánodo al recinto del cátodo a través del diafragma. La temperatura del electrólito ascendió
15. a  $52^\circ\text{C}$ . Se trabajó a presión normal con una tensión entre el ánodo y el cátodo de 3,5 voltios. A través del ánodo poroso se agregaron, por hora, 25 litros de propileno. De este propileno se reaccionó un  $20\%$ ,  $80\%$  salió en forma gaseosa del recinto del ánodo.
20. El electrólito pasó a través del diafragma y en el recinto del cátodo se efectuó la transformación de la clorohidrina propilénica formada en el recinto del ánodo y disuelta en el electrólito al óxido propilénico. El catolito contenía  $0,35\%$  de óxido propilénico.
25. El óxido propilénico disuelto en el catolito se puede destilar en forma sencilla del electrólito antes de su retorno al recinto del ánodo y por lo tanto recuperar.

EJEMPLO 2 -

30. Se empleó una celda de electrólisis con

323193

- 7 -

4 MAR. 1966



- un ánodo de  $1,75 \text{ dm}^2$  de chapa de titanio que estaba provista de un delgado revestimiento de platino. El ánodo estaba enfrente de un cátodo de red de alambre de igual superficie. En el lado del
5. ánodo dirigido hacia el cátodo se había aplicado una tela de tejido de poliacrilnitrilo que se había fabricado de hilos de 0,2 mm. El grosor total de la tela fue de 0,5 mm. En el recinto del ánodo de la celda se había dispuesto, por debajo del ánodo,
10. una placa de frita de material cerámico a través de la cual se introducía la olefina a reaccionar en fina distribución dentro del recinto del ánodo. Como electrólito sirvió una solución acuosa al 5 % de cloruro potásico. De ésta se enviaron
15. por hora 2 litros desde el recinto del ánodo hacia el recinto del cátodo a través del diafragma. La temperatura del electrólito ascendió a  $52^\circ\text{C}$ . Se trabajó a presión normal. A través de la frita se pasaron por hora 25 litros de propileno. De este
20. propileno reaccionó un 20 %, 80 % abandonaron el recinto del ánodo en forma gaseosa. El electrólito pasó a través del diafragma y el cátodo y en el recinto del cátodo se efectuó la transformación a óxido propilénico de la clorhidrina propilénica formada en el recinto del ánodo y disuelta en
25. el electrólito. El catolito contenía 0,42 % de óxido propilénico. Los rendimientos de corriente en productos principal y secundarios fueron los siguientes:



	<u>Producto</u>	<u>Corriente %</u>
	Oxido propilénico	87,7
	1,2-dicloropropano	8,0
	Glicol propilénico	2,0
5.	Clorohidrina propilénica	0,7
	Otros compuestos orgánicos conte- niendo cloro y oxígeno	0,9
	Oxígeno	0,4
	Dióxido de carbono	0,3
10.	<u>EJEMPLO 3 -</u>	
	Se empleó la celda de electrólisis des- crita en el ejemplo 2. La intensidad de corriente fué de 11,1 A/dm <sup>2</sup> . Como electrólito sirvió una so- lución acuosa al 5 % de cloruro potásico. De ésta	
15.	se enviaron por hora 4 litros desde el recinto del ánodo a través del diafragma al recinto del cátodo. La temperatura del electrólito ascendió a 52°C. Se trabajó a presión normal. A través de la frita se agregaron por hora 45 litros de etileno. De este	
20.	etileno reaccionó un 20 %, 80 % salieron del recin- to del ánodo en forma de gas. El electrólito pasó a través del diafragma y el cátodo y en el recinto del cátodo se efectuó la transformación a óxido etilénico de la clorohidrina etilénica formada en	
25.	el recinto del ánodo y disuelta en el electrólito. El catolito contenía 0,31 % de óxido etilénico. Del rendimiento total de corriente correspondieron un 82 % al óxido etilénico, 8 % a la clorohidrina eti- lénica y 6 % al dicloroetano.	

323793



EJEMPLO 4 -

- Se empleó la celda de electrólisis descrita en el ejemplo 2 bajo las condiciones de ensayo indicadas en el ejemplo 3. A través de la frita se
5. introdujeron por hora 45 litros de una mezcla de gas compuesta de 50 % de cloruro alílico y 50 % de nitrógeno en el recinto del ánodo. Del cloruro alílico se reaccionó un 40 %, 60 % salieron del recinto del ánodo en forma gaseosa. El electrólito paso a través del diafragma y el cátodo, y en el recinto del
10. cátodo se efectuó la transformación a la epiclorohidrina de la diclorohidrina propilénica formada en el recinto del ánodo y disuelta en el electrólito. El catolito contenía 0,55 % de epiclorohidrina,
15. el rendimiento de corriente total en epiclorohidrina ascendió al 70 %.

- 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 Alemania, con fecha 4 de Marzo de 1965, bajo el N° F 45.416 IVb/12o, acogiéndose por tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que
20. constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20
- 25.
- 30.

323793

- 10 -



años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION ELECTROQUIMICA DE OLEFINAS EN OXIDOS OLEFINICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la transformación electroquímica de olefinas en óxidos olefínicos en un sistema compuesto de un ánodo, un cátodo y un diafragma dispuesto entre ambos, con ayuda de un electrólito acuoso, caracterizado porque el diafragma que separa el recinto del ánodo del recinto del cátodo está compuesto de un tejido de fibras de poliacrilnitrilo.
10. 2ª.- "Procedimiento para la transformación electroquímica de olefinas en óxidos olefínicos" tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid,

- 4 MAR. 1966

FABERFABRIKEN BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT,  
J. GOMEZ ACEBO Y MODEP  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz