

336045

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 9848-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la producción de óxidos de olefinas".

=====

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

=====

Es conocido preparar óxidos de olefinas a partir de olefinas mediante un procedimiento electroquímico, en el cual se electroliza una solución acuosa de un haluro metálico en un sistema electroquímico y con esto se introduce en la reacción la

5.

-2-
336045



- olefina que se encuentra en la proximidad del ánodo y subsiguientemente se somete la halohidrina, primariamente formada, a dehidrohalogenación en un sistema electroquímico bajo formación del óxido de olefina
5. (compárense las Patentes belga No. 637.691 y francesa No. 1.375.973). Particularmente se lleva a cabo el procedimiento en tal forma que el electrolito se hace pasar del espacio del ánodo a través de un diafragma al espacio del cátodo, formándose de la olefina introducida en el espacio del ánodo, bajo la acción electroquímica, la halohidrina de olefina, de tal manera que, ésta disuelta en el electrolito, es transportada a través del diafragma y en el espacio del cátodo, bajo la acción de la condición alcalina ahí existente, es transformada en el óxido de olefina. Este conjunto de ánodo, diafragma y cátodo puede repetirse para formar una serie de ellos.
- 10.
- 15.

- Según el estado de la técnica, la olefina a reaccionar puede introducirse en la serie de tratamiento electroquímico en una concentración de un 5% hasta un 95% por volumen y la olefina introducida puede hacerse reaccionar en la serie de un 5% hasta un 95%.
- 20.

- Es muy natural introducir la olefina a reaccionar en la serie de tratamiento electroquímico en forma concentrada, al objeto de reducir las cargas de la serie con acompañantes inertes de la olefina. Por ejemplo, el etileno como materia prima, en la mayoría de los casos, está disponible en forma altamente concentrada (99⁺ %). Son parecidas las circunstancias en el caso de la materia prima particularmente importante, a saber,
- 25.
- 30.

336045



5. del propileno. Aquí las corrientes de C_3 , tales como las obtenidas en plantas de pirólisis de nafta, tienen concentraciones de propileno de entre un 90% y un 95%, y a menudo es usual concentrar estas corrientes todavía ulteriormente hasta un contenido de propileno de un 99⁺%.

10. Por ser más sencillo, las siguientes consideraciones se refieren al caso especial de la producción electroquímica de óxido de propileno, en la cual como electrolito se utilizan soluciones acuosas de cloruros alcalinos, tales como p.ej. soluciones de cloruro de potasio.

15. Como ya se ha expuesto, según el estado de la técnica, es posible mantener las reacciones de olefina en la serie de tratamiento electroquímico entre un 5% y un 95%. Si se eligen, por ejemplo, de acuerdo a la expuesto en la patente belga, reacciones del propileno, en un solo paso por la serie, en la proximidad de un 25%, naturalmente debe devolverse a la serie el propileno no reaccionado en dicho paso. Ahora bien, en esta circulación, como se comprenderá, se acumulan los acompañantes inertes del propileno, y para contrarrestar a este proceso, en la corriente de circulación, ha de efectuarse una separación de propileno y propano, para lo cual normalmente se aplica una destilación, ya sea bajo presión o sea a bajas temperaturas y bajas presiones. La carga de esta destilación en la corriente de circulación es tanto más baja, cuanto más alta sea la concentración de la corriente de C_3 de aplicación. Ahora bien, en lugar de hacer pasar todo el gas de circu-

20.

25.

30.

336045



5. lación por la destilación de enriquecimiento, también puede tomarse de la misma una corriente parcial y someter ésta a la destilación, debiendo efectuarse naturalmente un enriquecimiento mayor que en el caso de destilarse todo el gas de circulación. Fundamentalmente, la destilación de la corriente parcial también puede combinarse con el enriquecimiento del material de carga nueva en una sola destilación.

10. En el caso de ciertas condiciones de electrolisis, que son ventajosas para la distribución de producto, se producen menores cantidades de oxígeno en el gas de ánodo a circular. Por otra parte, estas cantidades de oxígeno pueden conducir a dificultades de la destilación por acumularse en la columna de destilación y provocar ahí la formación de mezclas explosivas. Es evidente que bajo tales condiciones la destilación no puede hacerse operar con la seguridad requerida.

15. Además, de las consideraciones generales puede deducirse que la carga de la destilación de la corriente de circulación también puede mantenerse baja, si el propileno en un solo paso se hace reaccionar a un grado más amplio posible. Así se llega a la conclusión final de que es lo más ventajoso aplicar propileno altamente concentrado y hacer reaccionar éste en la forma más completa posible en un solo paso por la serie.

20. Ahora, sin embargo, se presenta el caso de que con tal modo operatorio el agregado de electrólisis deja de trabajar en forma perfecta, saliendo cloro elemental en forma gaseosa del anolito y reduciéndose el rendimiento en la corriente de óxido de propileno. Por con

25.

30.

336045

25 ENE 1961



siguiente, el modo operatorio que por las consideraciones generales debería ser particularmente ventajoso, en la realización práctica de la electrólisis no se muestra apropiado.

5. Ahora bien, se ha encontrado que en un sistema consistente en un ánodo, un cátodo y un diafragma interpuesto, la reacción electroquímica de olefinas como para formar óxidos de olefinas puede ser llevada a cabo bajo la aplicación de un electrolito acuoso que contiene un haluro metálico y que se hace pasar del espacio de ánodo a través del diafragma al espacio de cátodo, en una forma operatoria particularmente ventajosa, de tal manera que se introduce la olefina a reaccionar a una concentración de un 25% hasta un 75%, ventajosamente de un 35% hasta un 60%, en la mezcla con componentes inertes gaseosos, en la serie de electrólisis y que se ajusta la reacción de la olefina en un solo paso por dicha serie a un 75-95%, ventajosamente a un 80-90%. Con este modo operatorio se logra - explicado en base
10. al ejemplo de la transformación electroquímica de propileno en óxido de propileno - que pueden hacerse efectivas elevadas reacciones del propileno en el paso por la serie, sin que escape cloro elemental en forma gaseosa del ánodo y sin que disminuya el rendimiento en
15. la corriente de óxido de propileno. Una ventaja decisiva ulterior de este modo operatorio reside en que ya no hace falta un enriquecimiento del gas de circulación en propileno por destilación, sino que basta con retirar
20. de la circulación tanto gas que, después de la adición de nuevo propileno, se mantiene la concentración deseada
- 25.
- 30.



336045

de propileno en la entrada de la serie de electrólisis.

- Una ventaja ulterior de este modo operatorio consiste en que ahora ya no debe someterse la mezcla de gases retirada de la circulación y conteniendo oxígeno a una
5. destilación en que puede presentarse el peligro del enriquecimiento del oxígeno hasta la formación de mezclas explosivas. Este gas retirado que contiene cantidades de propileno tan solo relativamente pequeñas, puede ser aprovechado en otra forma, p. ej. como combustible. Este
10. gas de escape puede ser utilizado también para facilitar una combustión eventualmente deseada de los compuestos de cloro orgánicos formados como productos secundarios, para formar ácido clorhídrico, agua y ácido carbónico, por la adición de este gas de escape. En ninguno de los
15. dos casos, el contenido de oxígeno del gas retirado de escape no molesta, en vista de que este contenido está muy por debajo del límite de explosión.

- En este modo operativo, la circulación del gas consta esencialmente de la forma en que se realiza el
20. movimiento del gas, siendo conveniente efectuar cierto aumento de presión y un subsiguiente enfriamiento del gas, a fin de separar en forma líquida la parte principal de los compuestos orgánicos de cloro contenidos en el gas de ánodo. Pequeñas cantidades de compuestos orgánicos de, cloro que permanecen en el gas de devolución, no estorban el proceso electrolítico.

- Una ventaja ulterior de este modo operativo consiste en que - explicada en base al ejemplo de la transformación de propileno en óxido de propileno - puede
30. aplicarse en la electrólisis la corriente de O_3 tal como

- 7 -
336045



- se forma en las plantas de pirólisis de nafta (como se ha mencionado), con un contenido de aproximadamente un 90% hasta un 95% de propileno, en lo que por lo general uno se limitará a eliminar mediante un simple proceso
5. de hidrogenación los componentes más fuertemente insaturados metil acetileno, propanodieno) contenidos en la corriente de C_3 en bruto. Puede aplicarse también, por ejemplo una corriente de C_3 tal como es obtenida en los procesos de cracking destinados para la producción de
10. nafta para motores por disociación de aceites minerales de elevado punto de ebullición, pudiendo ser realizados estos procesos térmica o catalíticamente. En tales corrientes de C_3 el contenido de propileno generalmente asciende a un 40% hasta un 60% por volumen y este caso
15. puede entonces renunciarse a la circulación del gas de ánodo. Puede aplicarse también la fracción de C_3 que se forma en las plantas de pirólisis de propano. Aquí el contenido de propileno está en el medio entre los dos límites arriba indicados.
20. Si se trabaja, por ejemplo, de tal manera que se ajustan reacciones elevadas del propileno en cada paso por la serie de electrólisis, pero que se eligen las concentraciones de propileno debajo de un 25% de propileno en la entrada de la serie, entonces la carga de gas
25. en la serie aumenta a medida que disminuye la concentración de propileno en la entrada, cada vez a mayor grado, y aumentan la tensión y el consumo de energía. Estos fenómenos llegan a ser más pronunciados todavía, si se hace operar la serie de electrólisis a una reacción baja
30. de propileno y si al mismo tiempo, se eligen concentra-

- 8 -
336045



ciones bajas de propileno en la entrada de la serie.

- Por lo demás, la realización de la oxidación de olefinas puede proceder en la forma usual. Como materiales de aplicación para la producción de óxidos de olefinas, son apropiadas particularmente mono-olefinas gaseosas, tales como etileno, propileno y butileno, pero también mono-olefinas halogenadas, tales como por ejemplo cloruro de alilo. Como componentes acompañantes inertes, las olefinas pueden contener, p. ej. parafinas, particularmente cada vez las parafinas con un número de átomos de carbono correspondiente a las olefinas. Como electrolito pueden utilizarse p. ej. soluciones acuosas de cloruro de sodio o de potasio o sus mezclas. La concentración de las sales en el electrólito pueden ser de p. ej. un 2% hasta un 20%, preferiblemente de un 3% hasta un 15%. El ánodo y el cátodo pueden tener una forma rectangular, disponiéndose los dos electrodos en posición paralela y opuesta una a otro. El ánodo puede ser poroso, de modo que la materia prima a introducir en estado gaseoso en el espacio de ánodo puede pasar por los poros del ánodo. Pero el ánodo también puede ser macizo. En este caso puede introducirse la olefina gaseosa a través de una frita o un medio de distribución similar dispuesto debajo del ánodo. Son aplicables también otros métodos para la introducción de las olefinas, siempre que garanticen una fina distribución del gas en el ánodo. Como material para el ánodo es apropiado p. ej. grafito o titanio platinado. El electrolito acuoso es introducido en la cámara de ánodo y pasa a través del diafragma y del cátodo a la cámara de cátodo, man-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 9 -
336045



- dándose entre 10 y 100 cm³ por minuto a través de 1 dm² de la superficie del cátodo. El catolito que sale de la cámara de cátodo, puede ser liberado por destilación del óxido de olefina contenido en el mismo, y puede ser devuelto a la cámara de ánodo como para completar la circulación. Cuando se han acumulado productos secundarios formados en la electrólisis hasta cierto grado en el electrolito en circulación, es ventajoso retirar de la circulación una parte del electrolito y reemplazarlo por nuevo electrolito. Puede trabajarse con densidades de corriente de 2 a 50 amperios por dm² de superficie de electrodos, con tensiones de 3 a 5 voltios y a temperaturas de 20 a 90°C. Ventajosamente se trabaja a la presión normal, pero puede trabajarse también bajo una presión ligeramente aumentada.
- 5.
- 10.
- 15.

Como diafragmas son apropiados materiales inertes, tales como p. ej. amianto, poli-hidrocarburos de fluor, poliolefinas, poliestirols, poliacrilnitrilo, compuestos de polivinilo, etc., pudiendo emplearse estos materiales en forma de placas o películas permeables o porosas, como fibras, p. ej. en forma de tejidos o capas. Particularmente apropiados son tejidos de poliacrilnitrilo.

20.

Ejemplo 1:

25. Se utilizó una serie de electrólisis con un ánodo de 7,5 dm² de chapa de titanio provista de una capa delgada de platino. El ánodo se hallaba opuesto a un cátodo de tejido de alambre de igual superficie. Sobre la cara del cátodo dirigida hacia el ánodo estaba dispuesto un paño de tejido de poliacrilnitrilo producido
- 30.

33604525 DE-61



de hilos de 0,2 mm, teniendo el paño un espesor total de 0,5 mm.

- En el espacio de ánodo la serie de electrólisis, debajo del ánodo, estaba dispuesta una placa de frita de un material cerámico, a través de la cual se introdujo la olefina a reaccionar en distribución fina en el espacio de ánodo. Como electrolito servía una solución acuosa al 5% de cloruro de potasio. De este electrolito se mandaron por hora 10 litros del espacio de ánodo al espacio de cátodo a través del diafragma. La temperatura del electrolito era de 52°C. Se trabajó a la presión normal. A través de la frita se introdujeron por hora 53 litros de una mezcla de gases que contenía un 49% por volumen de propileno y un 51% por volumen de gases inertes, predominantemente propano. Del propileno introducido, en cada paso por el espacio de ánodo, se hizo reaccionar un 84%. Un 16% abandonó el espacio de ánodo en estado gaseoso. Este gas se comprimió hasta 4 atmósferas y entonces se lo enfrió hasta 3°C. Las cantidades separadas de agua y de hidrocarburos clorados (principalmente dicloropropano) fueron eliminados del gas. La mezcla de gases que quedaban, se devolvió a la serie. Antes de la entrada en la serie, se añadió tanto gas de una fracción de C₃ conteniendo un 92% de propileno (siendo el resto predominantemente propano), que en la entrada del agregado de electrólisis volvió a establecerse una concentración de un 49% por volumen de propileno. De la circulación de gas así completada, antes de la adición de la fracción de C₃ nuevo, se retiraron por hora 2,2 litros que contenían un 13,5% de propileno,
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

336045

26 E

un 3,5% de oxígeno, siendo el resto predominantemente propano. El electrolito pasó por el diafragma y el cátodo y en el espacio de cátodo procedió la transformación de la clorhidrina de propileno formada en el espacio de ánodo y disuelta en el electrolito, en óxido de propileno. El catolito contenía un 0,43% de óxido de propileno. Con la densidad de corriente aplicada de 6,5 amperios/dm² de la superficie del ánodo, los rendimientos en productos principales y secundarios, expresados en porcentos de la corriente eléctrica aplicada, eran los siguientes:

<u>Producto</u>	<u>porciento</u>
óxido de propileno	87,0
1,2-dicloropropano	8,1
propilenglicol	2,4
clorhidrina de propileno	0,7
otros compuestos orgánicos conteniendo Cl y O	0,9
oxígeno	0,6
dióxido de carbono	0,3

Si el paño empleado como diafragma, antes de su introducción en el agregado de electrólisis, se sometió a un tratamiento térmico a presión en forma tal que se lo hizo pasar tres veces por entre dos cilindros que se calentaron a 140°C y que fueron apretados uno contra otro con una presión lineal de 160 kg por centímetro corrido, entonces bajo condiciones por lo demás iguales se obtuvieron los siguientes rendimientos expresados en porcentos de la corriente eléctrica aplicada.



<u>Producto</u>	336045	<u>por ciento</u>
óxido de propileno		88,7
1,2-dicloropropano		8,0
propilenglicol		0,7
clorohidrina de propileno		0,7
otros compuestos orgánicos conteniendo Cl y O		1,0
oxígeno		0,7
dióxido de carbono		0,2

Ejemplo 2:

- Se utilizó la serie de electrólisis descrita en el Ejemplo 1. El diafragma de tejido de poliacrilnitrilo se había sometido a un tratamiento térmico a presión en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se hicieron pasar por hora 17,5 litros de una solución acuosa al 5% de cloruro de potasio del espacio de ánodo a través del diafragma al espacio de cátodo. La temperatura del electrolito era de 52°C. Se trabajó bajo presión atmosférica. Esta vez a través de la frita por hora se introdujeron 200 litros de una mezcla de gases en el espacio de ánodo, la cual contenía un 30% por volumen de propileno y un 70% por volumen de gases inertes. Del propileno introducido se hizo reaccionar un 63% en un paso por el espacio de ánodo. Un 37% abandonó el espacio de ánodo en estado gaseoso. Este gas se comprimió hasta 4 atmósferas y entonces se lo enfrió hasta 3°C. Los componentes de agua y de hidrocarburos clorados que en éste se separaron, fueron eliminados del gas.
5. La mezcla de gases restante se devolvió a la serie de
- 10.
- 15.
- 20.

- 13 -
336045



electrólisis. Antes de la entrada en este agregado, se añadió tanto gas de una fracción C_3 que contenía un 92% de propileno (siendo el resto esencialmente propano), que en la entrada del agregado de electrólisis resultó nuevamente una concentración de propileno de un 30% por volumen. De la circulación de gas así completada, antes de la adición de la fracción de C_3 , se retiraron por hora 3,9 litros de gas con un contenido de un 13,3% de propileno y de un 2,6% de oxígeno, siendo el resto predominantemente propano.

Por aplicación de una tensión continua entre cátodo y ánodo pasó una corriente continua con una densidad de corriente de 11,5 amperios por dm^2 de superficie de ánodo. Los rendimientos en productos de reacción del gas de salida de cátodo y de ánodo, respectivamente del catolito expresados en porcentos de la corriente eléctrica aplicada, eran los siguientes:

<u>Producto de reacción</u>	<u>porciento</u>
óxido de propileno	88,6
1,2-dicloropropano	8,0
propilenglicol	0,8
clorohidrina de propileno	0,9
otros compuestos orgánicos conteniendo Cl y O	0,9
oxígeno	0,5
dióxido de carbono	0,3

Ejemplo 3:

Se utilizó el agregado de electrólisis ya descrito en el Ejemplo 1, con el diafragma del Ejemplo 2. Las

336045



- condiciones del ensayo correspondían a aquellas del Ejemplo 2, con la diferencia de que a través de la frita se introdujeron por hora 56 litros de una fracción de C_2 con un 72% por volumen de etileno y un 28% por volumen de gas inerte (principalmente etano) en el espacio de ánodo. De etileno introducido se hizo reaccionar un 93% en el paso por el espacio de ánodo. El 7% salió del espacio de ánodo en estado gaseoso. El gas de escape del espacio de ánodo se comprimió hasta 5 atmósferas de sobrepresión y entonces se lo enfrió hasta $3^{\circ}C$. Las cantidades de agua y de hidrocarburos clorados que se separaron, fueron eliminadas del gas. Entonces la mezcla de gas que quedó, se devolvió a la serie de electrólisis, después de haberse agregado tanto gas de una fracción de C_2 con un 95% de etileno (siendo el resto principalmente etano), que la concentración de etileno en la entrada de la serie de electrólisis volvió a ser de un 72% por volumen. Antes de la adición de nueva fracción de C_2 , de la circulación de gas fueron retirados por hora 2,5 litros de gas que contenía un 14,4% de etileno, un 4,5% de oxígeno, siendo el resto predominantemente etano. Por aplicación de una tensión continua de 3,9 voltios, entre el cátodo y el ánodo pasó una corriente con una densidad de corriente de 11,4 amperios por dm^2 de superficie de ánodo. Los rendimientos en productos principales y secundarios eran, expresados en porcentos de la corriente eléctrica aplicada, los siguientes:



<u>Producto de reacción</u>	336045	<u>por ciento</u>
óxido de etileno		85,1
1,2-dicloroetano		6,3
etilenglicol		0,9
clorohidrina de etileno		5,9
otros productos orgánicos		0,8
oxígeno		0,6
dióxido de carbono		0,4

NOTA -

- 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 25 de enero de 1966, No. F 48.246 IVb/120; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OXIDOS DE OLEFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
- 1a.- "Procedimiento para la producción de óxidos de olefinas", en un sistema consistente en un ánodo, un cátodo y un diafragma interpuesto entre los electrodos, bajo utilización de un electrolito acuoso que contiene un haluro metálico y que es conducido el espacio de án

336045



- do a través del diafragma al espacio de cátodo, caracterizado porque se somete a electrolisis una mezcla gaseosa de una olefina a reaccionar y de un gas inerte, siendo la concentración de la olefina en la mezcla de gases de un 25% hasta un 75% por volumen, ventajosamente de una 35% hasta un 60% por volumen, haciéndose reaccionar en un solo paso de la mezcla de gases por el espacio de ánodo un 75% hasta un 95%, ventajosamente un 80% hasta un 90% de la olefina introducida.
- 5.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como gas inerte se aplican parafinas gaseosas correspondientes a la olefina aplicada.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la mezcla de gases que abandona el espacio de ánodo se devuelve a la entrada de la serie de electrólisis.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque de la mezcla de gases se eliminan los compuestos de halógeno eventualmente contenidos en la misma.
- 20.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque de la circulación de gases se retiran las cantidades de gases inertes que con la nueva introducción de olefina se hicieron entrar en el sistema de circulación de gases.
- 25.
- 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas retirado de la circulación es utilizado como combustible para quemar los compuestos orgánicos de halógeno que se separan del procedimiento.
30. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1

25 E



- 17 -
336045

a 6, caracterizado porque como olefina a tratar se emplea propileno.

5. 8a.- "Procedimiento para la producción de óxidos de olefinas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

FARBFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

1907 FEB 25
p. n. Firmado: F. Hernández Ruiz