

346066

PATENTE DE INVENCION

94 001

Le A 10 304-Sp.



346066

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION ELECTROLITICA DE OXIDOS DE  
OLEFINAS".-

-----

*Solicitante.* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad ale-  
mana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

-----

Ya es conocido el obtener los óxidos de olefinas a partir de las olefinas mediante un proceso electroquímico en el cual una solución acuosa de un haluro metálico se electroliza en un sistema electroquímico introduciéndose la olefina en la reacción

5.

- 2 -  
346066



- en las proximidades del ánodo, seguido de una deshidrohalogenación de la halohidrina inicialmente formada en un sistema electroquímico bajo formación del óxido de olefina (véase patente belga 637.691 y patente francesa 1.375.973). En este procedimiento se transfiere el electrolito desde el compartimento anódico, a través de un diafragma, al compartimento catódico, formándose la halohidrina olefínica a partir de la olefina introducida en el departamento anódico bajo el efecto electroquímico
5. que, disuelta en el electrolito, es transportada a través del diafragma, y en el compartimento catódico se transforma en el óxido de olefina mediante el medio alcalino allí existente. Varios de estos diafragmas y cátodos se pueden combinar para formar unidades de celdas.
- 10.
15. El procedimiento tiene especial importancia cuando se parte de olefinas que, bajo las condiciones seleccionadas de reacción, se presentan en el compartimento anódico en forma gaseosa, bien sea porque las olefinas empleadas ya son de por sí gaseosas bajo las
20. condiciones seleccionadas de temperatura y presión o bien porque se agrega un gas inerte que reduce la presión de vapor de las olefinas a reaccionar de manera que sean gaseosas bajo las condiciones de reacción.
25. En todas las formas de realización del procedimiento descritas para la transformación de las olefinas gaseosas en óxidos de olefina se indica que la olefina gaseosa se introduce en el intersticio entre el ánodo y el cátodo, o bien, cuando el diafragma generalmente necesario está presente, en el intersticio entre el ánodo
30. y el diafragma. Las olefinas gaseosas se pueden intro-

346066



- ducir en el recinto descrito, por ejemplo, desde la parte inferior del ánodo que está en posición perpendicular, pero también se pueden introducir - y este es un modo de trabajo preferente - en el recinto mencionado
5. a través de la placa porosa del ánodo, siendo aquí también posibles otras posiciones del ánodo distintas a la perpendicular. En cada una de estas formas de ejecución se encuentra, por lo tanto, la olefina gaseosa en el campo de las líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo.
10. En principio se puede realizar con buenos rendimientos, la reacción electroquímica deseada con tales disposiciones.
15. Se ha descubierto ahora que el procedimiento para la obtención electroquímica de óxidos de olefina, a partir de olefinas, en el cual en un sistema compuesto de un ánodo, de un cátodo y de un diafragma dispuesto entre ambos, mediante electrolisis con un electrolito acuoso que contiene un haluro metálico, que se conduce desde el compartimento anódico a través del diafragma hacia el compartimento catódico, se forma un halógeno, que con el agua y la olefina introducida en el sistema reacciona para proporcionar
20. la correspondiente halohidrina, después de lo cual la halohidrina sufre con los iones hidroxilo producidos en el sistema electroquímico una deshidrohalogenación, produciéndose el óxido de olefina, se puede realizar en forma especialmente
25. ventajosa si la olefina gaseosa a transformar no se introduce en el recinto entre el ánodo y el cátodo sino en el compartimento anódico lleno de electrolito de manera que, como máximo, una pequeña parte de la olefina llegue a la zona entre el ánodo y el cátodo. Esto se puede realizar, por ejemplo,
30. alimentando la olefina al compartimento anódico desde el lado

346066 14 OCT. 1967



- del ánodo opuesto al cátodo. Aquí la olefina gaseosa no se encuentra por lo tanto en el recinto de las líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo sino fuera del campo de las líneas de corriente y esto en el
5. lado del ánodo opuesto al cátodo. Se ha demostrado sorprendentemente que la reacción electroquímica se desarrolla también impecablemente fuera del campo de líneas de corriente. En la realización del procedimiento según la presente invención se forma la transformación de la
10. olefina, introducida en forma gaseosa, a la halohidrina olefínica en el recinto fuera del campo de las líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo y la halohidrina olefínica llega, en disolución en el electrolito, al recinto entre el ánodo y el cátodo o bien el diafragma.
15. La deshidrohalogenación de la halohidrina, a continuación, se puede realizar de distintas formas. Por ejemplo, se puede conducir el electrolito desde el compartimento anódico, a través del diafragma, al compartimento catódico donde la halohidrina es sometida entonces a la deshidrohalogenación para dar el óxido de olefina. Pero también se puede, por ejemplo, hacer reaccionar los ánodos cargados con la halohidrina fuera de la célula con el cátodo y realizar así la transformación de la halohidrina olefínica en el óxido de
20. olefina. Sorprendentemente se ha demostrado que, a pesar de faltar las olefinas gaseosas en el recinto de las líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo, allí no se produce ninguna variación desfavorable de la halohidrina pasante. Una ventaja especial de la nueva disposición descrita consiste en que la caída de tensión eléctrica entre
- 25.
- 30.

346066



4 OCT. 1957

- el ánodo y el cátodo es aquí inferior a como es el caso en la disposición usual de la alimentación de gas entre el ánodo y el cátodo. Esto vale especialmente cuando la distancia entre el ánodo y el cátodo, o bien el ánodo y el diafragma, se mantiene considerablemente menor a como esto es posible en la alimentación usual conocida de las olefinas al recinto entre el ánodo y el diafragma. Se puede reducir, por ejemplo, la distancia entre el ánodo y el diafragma, según la nueva disposición, de  $1/3$  hasta  $1/6$
5. de la distancia que es necesaria en la disposición usual. Con esto se logra una disminución de la caída de tensión entre el ánodo y el cátodo de aproximadamente un 5 hasta un 25%. Esta disminución de la caída de tensión conduce a una disminución correspondiente del consumo de energía
10. justamente tan importante para la economía de los procesos electroquímicos. Como una parte esencial de la energía eléctrica alimentada a la célula se transforma en energía térmica, cuyo aprovechamiento solo es posible en escala limitada, repercute la disminución del consumo de energía también en
15. forma favorable sobre la totalidad del procedimiento.
- 20.

El procedimiento de la presente invención se explica a base de una representación de un ejemplo de una forma de ejecución. En la célula de electrólisis 1 están uno enfrente del otro, el ánodo 2 y el cátodo 3. Entre los

25. electrodos se encuentra el diafragma 4. El compartimento anódico está dividido en las zonas 5a (ánodo/diafragma) y 5b (ánodo/pared trasera de la célula). Los dos compartimentos anódicos están conectados entre sí a través de las ranuras 6, pudiendo recibir la ranura superior además una

30. chapa de desviación 7. A través de la tubería 9 abandona



- el católito la célula. A través de la tubería 10 se alimenta la olefina, por ejemplo a través de una frita, al compartimento anódico y asciende en el compartimento anódico hacia arriba. El gas en exceso, no reaccionado, sale del compartimento anódico a través de la tubería 11 después de haberse separado en la parte superior del electrolito. Sobre el compartimento de electrodos lleno con católito se encuentra asimismo un espacio libre, a través del cual el gas desprendido en el cátodo se evacúa a través de la tubería 12. El gas desprendido en el cátodo abandona el sistema a través de la tubería 13 mientras que el católito sale del sistema, después de separar el ulterior gas desprendido en el cátodo, a través de la tubería.
5. La alimentación según la presente invención de las olefinas gaseosas al compartimento anódico se puede realizar según distintas formas de ejecución. Se puede, por ejemplo, introducir el gas olefínico en la parte del compartimento anódico lleno con el electrolito desde el lado que se encuentra opuesto al lado del cátodo y aprovechar la corriente ascendente del gas en la mencionada parte del compartimento anódico para una circulación interna del anólito, ascendiendo el anólito con el gas y fluir, después de una amplia separación del gas olefínico no reaccionado, hacia abajo a la parte esencialmente libre de gas del compartimento anódico entre el ánodo y el diafragma. La separación del gas no reaccionado se efectúa por ejemplo en el nivel de líquido superior del ánodo pasando el gas, que fluye a través del líquido, hacia un recinto de gas que se encuentra por encima del nivel del lí-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 7 -  
346066



- quido, desde donde se puede evacuar para la ulterior elaboración del gas. Para lograr una separación del gas lo más perfecta posible se recomienda prevér en el lugar en el que se efectúa el cambio de dirección del electrolito en circulación, una ampliación o ensanchamiento de la sección del compartimento anódico; también es conveniente dificultar el paso del gas hacia la parte descendente del circuito mediante la disposición de mámparos desviadores. La disposición de los aparatos debiera desarrollarse de manera que, a ser posible, no más del 10%, preferentemente menos del 3% del gas del ánodo lleguen al campo de líneas de corriente entre el ánodo y el cátodo o bien el diafragma. Para permitir una circulación del electrolito deben existir conexiones entre el compartimento anódico lleno con gas y la parte esencialmente libre del compartimento anódico. Estas conexiones se pueden prevér en la célula misma, pero asimismo se pueden disponer fuera del recinto de la célula.
- Por lo general es ventajoso disponer las conexiones en la parte inferior y superior del ánodo. Para ello se selecciona convenientemente una disposición perpendicular de los electrodos y el gas olefínico a transformar se conduce desde el extremo inferior del ánodo -por ejemplo a través de placas tamíz, fritas o dispositivos similares- al compartimento anódico de manera que la olefina no llegue a la zona entre el ánodo y el cátodo, por ejemplo en la parte del compartimento anódico que está dirigida hacia el cátodo. También se pueden prevér las instalaciones de alimentación para las olefinas gaseosas paralelas al ánodo en el lado opuesto al del cáto-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- do. Para lograr esto se puede, por ejemplo, al emplear ánodos de titanio, utilizar aquellos que están huecos en toda su superficie siendo no porosa la parte que está dirigida hacia el cátodo y estando recubierta de un metal noble, mientras que la parte que está dirigida hacia el lado opuesto del cátodo es porosa y no está recubierta con un metal poroso. Si para la realización del nuevo procedimiento se emplean, ánodos macizos, no permeables al electrolito, con recubrimiento de metal noble entonces es conveniente prevér el recubrimiento con el metal noble en el lado del ánodo dirigido hacia el cátodo. Aquí fluye, por lo tanto, el gas hacia arriba a lo largo de la parte del ánodo que no está recubierto mientras que el anolito - esencialmente libre de gas - fluye hacia abajo a lo largo de la parte del ánodo que está recubierta del metal noble.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- En la realización del nuevo procedimiento se puede subdividir también la superficie del ánodo en forma regular en zonas permeables al electrolito y en zonas no permeables. Empleando en esta disposición ánodos con recubrimiento de metal noble entonces el revestimiento de metal noble se puede realizar en el lado del ánodo dirigido hacia el cátodo y/o en el lado del ánodo opuesto al cátodo y en caso dado también sobre las partes entre las superficies de los ánodos accesibles al electrolito.
- 20.
  - 25.

- También aquí se emplea el ánodo convenientemente en disposición vertical y el gas a reaccionar se introduce en la parte del compartimento anódico que está opuesta al cátodo. En esta forma del procedimiento se
- 30.

346066



44 OCT 1957  
puede prescindir de la circulación perpendicular del anolito, ya que el anólito, a través del ánodo, encuentra una vía libre hacia el cátodo. Naturalmente también se pueden presentar corrientes internas

5. entre el recinto lleno de gas y el recinto esencialmente libre de gas a través de las aberturas del ánodo.

Los ánodos con aberturas para el paso del electrolito se pueden ejecutar en las más distintas formas. Se puede dotar los ánodos, ventajosamente en forma

10. de placas, de ranuras o taladros. También se pueden emplear redes de alambre. Especialmente ventajosos son los ánodos de metal estirado habiéndose cuidado ventajosamente de que tengan una superficie activa lo más grande posible, también entre las dos superficies de los ánodos.

15. Generalmente se tendrá la tendencia a que las superficies del ánodo disponibles para el proceso de electrólisis sean por lo menos tan grandes como las de uno compacto con iguales dimensiones exteriores.

20. Como material de ánodo se puede emplear por ejemplo grafito o titanio platinado u otros materiales usuales. Especialmente adecuados para la presente finalidad son los ánodos de titanio en los cuales la superficie de titanio está total o parcialmente recubierta con metal noble. El titanio deberá estar recubierto, en las

25. partes no recubiertas con metal noble, de una capa protectora de óxido. Como metal noble resulta adecuado para esta finalidad en primer lugar el platino, pero también se pueden emplear mezclas de platino con otros metales nobles, especialmente iridio y rodio. Como cátodo se em-

30. plean ventajosamente redes de alambre de hierro o de acero,

346066.400



teniendo ventajosamente el cátodo aproximadamente la misma superficie que el ánodo.

- Como materiales de partida para la preparación de los óxidos de olefina son especialmente adecuados las monoolefinas gaseosas, tales como el etileno, propileno y butileno, pero también las monoolefinas halogenadas, tales como por ejemplo el cloruro alílico. Las olefinas pueden contener naturalmente componentes inertes, tales como por ejemplo etano, propano o butano.
5. Como electrolito se pueden emplear, por ejemplo, soluciones acuosas de cloruro sódico o potásico o sus mezclas. La concentración de las sales en el electrolito puede ascender por ejemplo al 2 hasta 20%, ventajosamente al 3 hasta 15%.
10. Cuando según una posible forma de realización del procedimiento, el electrolito acuoso se introduce en el compartimento anódico y se pasa, a través del diafragma y el cátodo, hacia el compartimento catódico, se puede trasladar por ejemplo 10 hasta 100 cm<sup>3</sup> por minuto a través de una superficie de cátodo de 1 dm<sup>2</sup>. El católito que sale del compartimento catódico puede entonces, por ejemplo por vía de destilación, separarse del óxido de olefina allí contenido y ser reciclado al compartimento anódico, cerrándose así el circuito.
15. Cuando, según otra forma de realización del procedimiento, el anólito cargado con la halohidrina se hace reaccionar fuera de la célula con el católito, bajo formación del óxido de olefina, se introduce el electrólito liberado - por vía de destilación - del óxido de olefina de nuevo al compartimento anódico o catódico. En este caso puede
- 20.
- 25.
- 30.

346066



4 OCT. 1967

ascender el paso del electrolito a través del compartimento anódico por ejemplo a 4 - 80 cm<sup>3</sup> por minuto y 1 dm<sup>2</sup> de superficie de ánodo. Cuando los productos secundarios, que se pueden formar durante la electrólisis hayan enriquecido el electrolito en circulación hasta un cierto grado es ventajoso extraer una parte del electrolito del circuito y sustituirle por electrolito fresco.

5.

10.

15.

Se puede trabajar por ejemplo con intensidades de corriente de 2 hasta 50 Amperios/cm<sup>2</sup> de superficie de electrodo, con tensiones de 3 hasta 5 Voltios y a temperaturas de 30 hasta 90°C. Ventajosamente se trabaja a presión normal, pero también se puede trabajar con una ligera sobrepresión. El paso de la blefina a través del compartimento anódico se puede seleccionar de manera que en un solo paso reaccionen de un 5 hasta un 95%.

20.

25.

30.

Como diafragma para el presente procedimiento son adecuados los materiales inertes tales como por ejemplo el amianto, los polifluorhidrocarburos, las poliolefinas, el poliacrilonitrilo, los compuestos polivinílicos, tales, como por ejemplo, el cloruro de polivinilo o los copolímeros de cloruro vinílico y cloruro vinilidénico y otros más. Los materiales se pueden emplear en forma de placas o películas permeables o porosas o como fibras en forma de tejidos o vellones. Han demostrado ser especialmente adecuados, entre otros, los tejidos de fibras de poliacrilonitrilo cuyo tamaño de poros se redujo preferentemente mediante un tratamiento térmico y/o de presión, por ejemplo calandrado.

346066



Ejemplo 1

- a) Se empleó el siguiente sistema electroquímico:
- En una célula de electrólisis (véase la figura) se dispusieron un ánodo y un cátodo, cada vez con una superficie de  $1,75 \text{ dm}^2$ , perpendicularmente uno enfrente del otro. El ánodo se componía de una chapa de titanio maciza de 2 mm de grosor provista, en el lado dirigido hacia el cátodo, de una capa de metal noble (platino/iridio 70/30) que en las superficies no revestidas con el metal noble estaba dotado de una capa de óxido protectora; el cátodo era de malla de alambre de acero inoxidable. Entre los electrodos se encontraba un diafragma de un tejido de polipropileno de 0,3 mm de grosor que asentaba sobre el cátodo. El ánodo estaba dispuesto en el compartimento anódico de la célula de manera que el compartimento anódico quedaba dividido en las dos zonas ánodo/diafragma y ánodo/pared trasera de la célula. La distancia entre el ánodo y el diafragma era de 3,5 mm. Las dos zonas del compartimento anódico estaban unidas entre sí por dos ranuras de 10 mm de altura dispuestas en el ánodo cada vez por encima y por debajo del revestimiento de platino; la ranura superior estaba dotada adicionalmente de una chapa de desviación. La célula de electrólisis estaba llena con una solución acuosa al 5% de cloruro potásico. De esta solución se condujeron por hora 4 litros hacia el compartimento anódico y desde el compartimento anódico a través del diafragma y el compartimento catódico para ser enviados, después de abandonar la célula, hacia la elaboración. La temperatura
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

346066



4 OCT. 1967

- del electrolito en la célula ascendió. La célula trabajó a presión atmosférica. Por hora se introdujeron 45 litros de una fracción de  $C_3$  con un contenido de propileno del 93% en peso (el resto principalmente propano) a través de una frita dis-
5. puesta en la parte inferior de la zona ánodo/pared trasera de la célula, al interior del compartimento anódico de manera que, llenando el gas esta zona, ascendía hacia arriba. El gas en exceso, no re-
10. ciomado, abandonaba la célula de electrólisis, después de haberse separado del anolito, a través del recinto de gas que se encuentra por encima de esta zona. Mediante esta conducción del gas se hacía po-
15. sible una circulación en circuito del anolito en el compartimento anódico de manera que en la zona llena con gas (ánodo/pared trasera de la célula) ascendía para entonces, después de separar el gas, descender en la zona entre el ánodo y el diafragma. Para lograr una separación del gas lo más completa posible y di-
20. ficultar el paso del gas hacia la parte descendente del circuito se había previsto en la parte en la que se producía el cambio de dirección del electrolito en circulación un ensanchamiento de la sección de la zona ánodo/pared trasera de la célula del compartimento
25. anódico. Mediante aplicación de una tensión continua de 3,50 Voltios en los electrodos fluía una corriente continua con una intensidad de 11,2 Amperios/dm<sup>2</sup> durante un período de 4 horas. El cloro formado durante la electrólisis reaccionaba en el compartimento anódico
30. con el agua y el propileno allí introducido para dar

346066



la propilenclorhidrina que entonces, disuelta en el electrolito, llegaba a través del diafragma al compartimento catódico donde con el católito alcalino se deshidrohalogenaba para dar el óxido de propileno.

- 5. Una parte del óxido de propileno formado abandonaba el compartimento catódico disuelto en el católito. Otra parte se extrajo fuera de la célula con el hidrógeno desprendido en el cátodo por encima del recinto de gas del cátodo. Los productos de reacción gaseosos y líquidos, que abandonaban la célula con el gas de salida del ánodo, el gas del cátodo y el católito, se analizaron y se emplearon para calcular el rendimiento por corriente.
- 10.

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de propileno                                     | 88,7                                    |
| 1,2-dicloropropano                                     | 7,8                                     |
| Glicol propilénico                                     | 1,1                                     |
| Propilenclorhidrina                                    | 0,8                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 0,9                                     |
| Oxígeno  | 0,6                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,1                                     |

b) El sistema electroquímico descrito en el ejemplo la) se empleó con las siguientes variaciones:

- 25. El ánodo se componía de una placa de metal estirado de titanio de 1,5 mm de grosor, dispuesta a una distancia de 3,5 mm del diafragma, y con una superficie de 1,75 dm<sup>2</sup> sin ranuras adicionales y tenía en el lado opuesto al cátodo, y entre los dos lados, un revestimiento de metal noble de iridio/platino 30/70, mientras
- 30.

346066



que el lado dirigido hacia el cátodo o el diafragma no estaba platinado. El gas de propileno a reaccionar se introdujo en el anolito como en el ejemplo la) en la parte inferior de la zona

5. ánodo/pared trasera de la célula del recinto del ánodo. La corriente continua que fluía a tensión continua de 3,55 Voltios durante un período de 4 horas correspondía a una intensidad de 10,9 Amperior por  $\text{dm}^2$ . Los rendimientos de la corriente
10. en productos de reacción gaseosos y líquidos se mencionan a continuación:

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de propileno                                     | 88,6                                    |
| 1,2-dicloropropano                                     | 8,0                                     |
| Propilenglicol   | 1,1                                     |
| Propilenclorhidrina                                    | 0,7                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 0,9                                     |
| Oxigeno  | 0,6                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,1                                     |

Ejemplo 2

- Se empleó el sistema electroquímico descrito en el ejemplo la) con la diferencia de que el ánodo, que se componía de una placa de titanio maciza de 2 mm de espesor, en el lado dirigido hacia el cátodo estaba revestido de una capa de platino/iridio 70/30, y dispuesto a una distancia de 3,5 mm del diafragma asentado sobre el cátodo ceñido contra la pared trasera de la célula en el compartimento anódico, de manera que aquí no existía el com-
- 25.
- 30.

346066

14 OCT 1951



partimento ánodo/pared trasera de la célula. El gas de propileno a reaccionar se introdujo a través de una fritta por el extremo inferior del compartimento entre el ánodo y el diafragma en el electrolito de manera que

5. el gas ascendía en este compartimento. El gas en exceso, sin reaccionar, abandonaba el compartimento anódico a través de un recinto de gas que se encontraba por encima del nivel del anolito. Con una tensión continua de 4,15 Voltios fluyó una corriente continua con una intensidad
10. de 11,1 Amperios por  $dm^2$  de superficie de electrodo durante un período de 4 horas. Los rendimientos de corriente en productos de reacción se mencionan a continuación:

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de propileno                                     | 88,3                                    |
| 1,2-dicloropropano                                     | 8,0                                     |
| Propilenglicol   | 1,2                                     |
| Propilenclorhidrina                                    | 0,7                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 1,0                                     |
| Oxígeno  | 0,7                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,1                                     |

Ejemplo 3

- Se empleó el sistema electroquímico descrito en el ejemplo 1b) con la diferencia de que la placa de metal estirado de titanio, empleada como ánodo, estaba
25. revestida por todas partes de una delgada capa de platino. El diafragma que asentaba sobre el cátodo se componía de un papel de amianto azul de 1,0 mm de grosor. Como electrolito sirvió una solución acuosa de cloruro sódico acuoso
30. al 4,3%. La corriente continua, que fluyó a una tensión

346066 140



continúa de 3,7 Voltios durante un período de 15 s, correspondía a una intensidad de 11,5 Amperios por  $dm^2$  de superficie de ánodo. Los productos de reacción contenidos en el gas del cátodo y en el de ánodo, así como en el catolito, ascendían en % de la corriente empleada:

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de propileno                                     | 86,8                                    |
| 1,2-dicloropropano                                     | 9,1                                     |
| Propilenglicol   | 1,6                                     |
| Propilenclorhidrina                                    | 0,7                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 1,2                                     |
| Oxígeno  | 0,5                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,1                                     |

15. Ejemplo 4

Se empleó un sistema correspondiente al sistema electroquímico descrito en el ejemplo 1a) con la diferencia de que al ánodo y el cátodo tenían, cada vez, una superficie de  $7,5 dm^2$  con un ancho de 100 mm y una altura de 750 mm. Entre los electrodos se encontraba un diafragma de un tejido de poliacrilonitrilo de 0,4 mm de grosor que asentaba sobre el cátodo. La distancia entre el ánodo y el diafragma era de 5 mm. Las ranuras de conexión entre las zonas del compartimento anódico eran de 15 mm de altura. La célula de electrólisis estaba llena con una solución acuosa al 5% de cloruro potásico. De esta solución se condujeron por hora 17,5 litros al compartimento anódico, y desde éste, a través del diafragma y el cátodo, al compartimento catódico. La temperatura del electrolito en la célula ascendió

346066 14 OCT. 1967



a 52°C. La célula trabajaba a presión atmosférica.

Por hora se introdujeron 90 litros de una fracción de C<sub>2</sub> con un contenido del 48% de etileno (el resto principalmente etano) en la zona ánodo/pared trasera

5. de la célula del compartimento anódico. El grado de conversión del etileno introducido a través del compartimento anódico fué de un 85%. Aplicando una tensión continua de 3,6 Voltios en los electrodos flu-  
yó una corriente continua con una intensidad de 11,1

10. Amperios por dm<sup>2</sup> durante un período de 4 horas. Los productos de reacción gaseosos y líquidos que abandonan la célula con el gas del cátodo y el ánodo y en el catalito se analizaron y se utilizaron para calcular el rendimiento de la corriente:

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de etileno                                       | 84,8                                    |
| 1,2-dicloroetano                                       | 6,6                                     |
| Etilenoglicol  | 1,0                                     |
| Etilenolorhidrina                                      | 5,5                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 0,8                                     |
| Oxígeno  | 0,9                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,4                                     |

Ejemplo 5

25. La disposición de ensayo descrita en el ejemplo 1b) se completó como sigue:

Se mantuvo el sistema electrolítico para la reacción de las olefinas, el diafragma de la célula se sustituyó, sin embargo, por un diafragma de papel de amianto

30. de 1,1 mm de grosor. El sistema de aparatos se completó

346066



- mediante una columna de deshidrohalogen
- 120 cm de altura y 2,5 cm de diámetro rellena con anillos Raschig de cristal de 4 mm, y que estaba equipada con una entrada refrigerada por salmuera
5. y cuyo fondo se calentaba por calefacción indirecta. A través de tubería de bombeo se podía introducir tanto el anolito desde el compartimento anódico como también católito desde el compartimento catódico de la célula por el centro de la columna y, después de
10. separar los productos de reacción, reciclar, bajo una regulación del pH, de la densidad y de la temperatura, de nuevo a la célula de electrólisis. La célula de electrólisis estaba llena con una solución acuosa al 5% de cloruro potásico. De esta solución se condujeron
15. por hora cada vez dos litros hacia arriba desde la zona del ánodo/pared trasera de la célula, o bien desde el compartimento catódico de la célula, libre de gas a la columna de deshidrohalogenación y desde allí, después de separar los productos volátiles desde el fondo
20. de la columna mantenido a temperatura de ebullición, a través de una instalación de regulación en partes iguales hacia el compartimento catódico y anódico de la célula. Mediante la regulación del pH se realizaba una adición de ácido clorhídrico al electrolito de manera
25. que el electrolito de recicló tuviese un pH de 7-8. La regulación de la densidad regulaba mediante dosificación de agua al electrolito de retorno el contenido en cloruro potásico. La regulación de la temperatura graduaba la temperatura del electrolito de recicló de manera que la
30. temperatura del electrolito en la célula de electrólisis

346066



ascendió a 52°C. La célula trabajó a la p... atmosférica, la columna de deshidrohalogenación a 100 mm

Hg. Por hora se introdujeron 45 litros de una fracción de C<sub>3</sub> con un contenido en propileno del 93% en

5. peso (el resto principalmente propano) a través de la frita en la zona de ánodo/pared trasera de la célula del compartimento anódico descrita con más detalle en el ejemplo lb). El grado de conversión del propileno,

10. durante su paso a través del recinto del ánodo fué de un 20%. A los electrodos de la célula de electrólisis se comunicó una tensión continua de 3,6 Voltios de manera que fluyó una corriente continua con una intensidad de corriente de 11,0 Amperios por dm<sup>2</sup> de superficie de ánodo durante un período de 4 horas. Los productos de reacción gaseosos que abandonan en el gas del cátodo y en el gas del ánodo la célula de electrólisis y los productos de reacción líquidos obtenidos en la columna o que bien quedaron en el electrolito se analizaron y se utilizaron para calcular el rendimiento de la corriente.

15. 20.

| <u>Producto de reacción</u>                            | <u>Rendimiento en % de la corriente</u> |
|--|---|
| Oxido de propileno                                     | 88,0                                    |
| 1,2-dicloropropano                                     | 8,2                                     |
| Propilenglicol   | 1,4                                     |
| Propilenclorhidrina                                    | 0,5                                     |
| Otros compuestos orgánicos conteniendo cloro y oxígeno | 0,9                                     |
| Oxígeno  | 0,7                                     |
| Dióxido de carbono                                     | 0,3                                     |

346066



14 OCT. 1966

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 y número siguientes: 14 de octubre de 1966, nº F 50 440 IVb/12; 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 sobre: Procedimiento para la obtención electrolítica de óxidos de olefinas; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la obtención electrolítica de óxidos de olefinas, a partir de olefinas, en el que en un sistema compuesto de un ánodo, de un cátodo y de un diafragma dispuesto entre ambos, mediante electrolisis con un electrolito acuoso, que contiene un haluro metálico, se forma un halógeno y con el agua y la olefina introducida en el sistema se hace reaccionar a su correspondiente halohidrina, después de lo cual la
  10. halohidrina se somete con los iones hidroxilo, producidos en el sistema electroquímico, a una deshidrohalogenación para proporcionar el óxido de olefina, caracterizado porque la olefina en estado gaseoso a transformar se introduce en el compartimento anódico, lleno de electrolito, de manera que como máximo una pequeña parte de
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

346066

14 OCT 1951

la olefina llegue a la zona entre el ánodo y el cátodo.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la olefina en estado gaseoso, a reaccionar, se introduce en el compartimento anódico por el lado del ánodo opuesto al cátodo.

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el compartimento anódico se mantiene una circulación con corriente ascendente del electrolito en la parte rica en gas del compartimento anódico, y con corriente descendente en la parte esencialmente libre de gas del compartimento anódico entre el ánodo y el diafragma.

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque entre la parte rica en gas y la parte esencialmente libre de gas del compartimento anódico se prevén conexiones para posibilitar la circulación del electrolito.

20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al emplear ánodos macizos impermeables al electrolito, con revestimiento de metal noble, el revestimiento de metal noble se prevé en el lado del ánodo dirigido hacia el cátodo.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie del ánodo se subdivide en forma regular en zonas permeables e impermeables para el electrolito.

30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque al emplear ánodos con revestimiento de metal noble el revestimiento se realiza sobre el lado

346066



del ánodo dirigido hacia el cátodo y/o sobre el lado del ánodo opuesto al cátodo y, en caso dado, cada vez también en las partes accesibles al electrolito entre las superficies del ánodo.

5. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrolito se conduce desde el compartimento anódico a través del diafragma al compartimento catódico y la halohidrina sufre en el compartimento catódico una deshidrohalogenación para proporcionar el correspondiente óxido de olefina.
10. 9.-Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el electrolito, que contiene la halohidrina, del compartimento anódico se hace reaccionar en una zona de reacción separada del sistema electroquímico con los iones hidroxilo producidos en el sistema electroquímico y contenidos en el electrolito del compartimento catódico.
15. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el electrolito, después de separar el óxido de olefina formado, se recicla al compartimento anódico.
20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7 y 9, caracterizado porque el electrolito, después de separar el óxido de olefina formado, se recicla al sistema electroquímico.
25. 12.- Procedimiento para la obtención electrolítica de óxidos de olefinas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Me-

346066 14



moria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 OCT. 1967

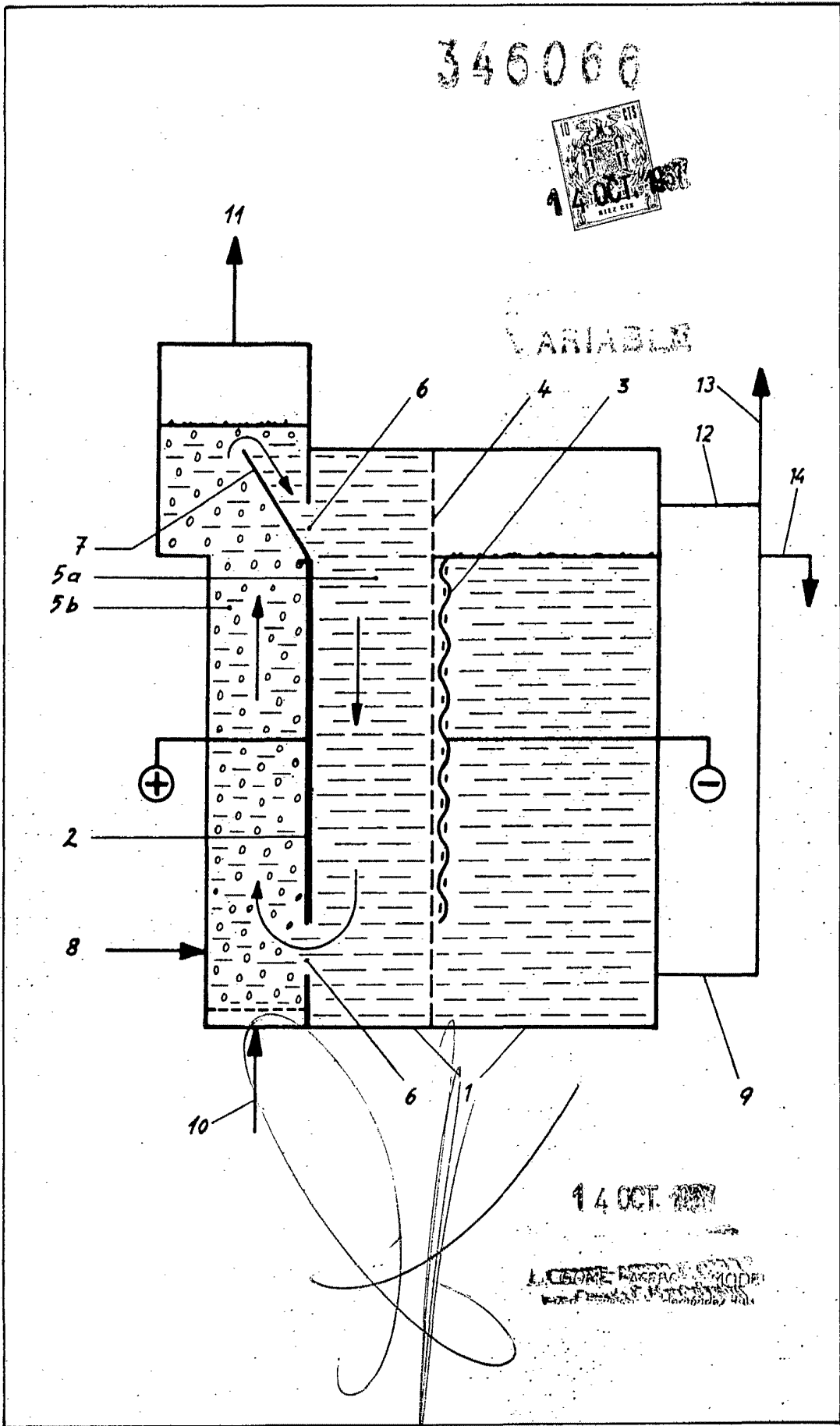
FARBENFABRIKEN/BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A GOMEZ AGUIRRE Y MODEI  
p. Firmado: E. Hernández Ruiz

346066

14 OCT 1937

VARIABLE



14 OCT 1937

L. G. B. O. M. E. P. A. G. G. I. O. D. E. I.