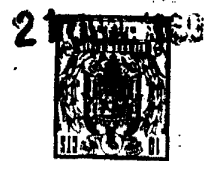


SECCION TÉCNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>C-07</u>
GRUPO <u>C</u>



1er. CERTIFICADO DE ADICION  
Le A 11.486-Sp.

366989

## Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal  
Nº 346.065 concedida el 9 de Septiembre de 1968 por:  
Procedimiento para la obtención de óxidos de olefinas.

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

Se ha descubierto ahora que en la preparación  
de óxidos de olefinas, partiendo de olefinas en el que  
un sistema electroquímico, que comprende un ánodo, un  
cátodo y un diafragma dispuesto entre ellos, y que se  
actúa con un electrolito acuoso que contiene un haluro

5.



- de metal alcalino, se extrae una parte del anolito y el halógeno o bien sus productos de hidrólisis allí contenidos, formados por la electrolisis, se hacen reaccionar en un recinto de reacción que se encuentra fuera del sistema electroquímico con una olefina y la correspondiente halohidrina, la halohidrina a continuación se hace reaccionar con el catolito alcalino bajo dehidrohalogenación al óxido de olefina y el electrolito, una vez separado el óxido de olefina del mismo, se retorna al sistema electroquímico, se puede trabajar en forma especialmente ventajosa, si una parte del anolito extraído del recinto anódico, que contiene halógeno o bien sus productos de hidrólisis, antes de su introducción en el mencionado recinto de reacción, se alimenta al electrolito reciclado al sistema electroquímico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Las cantidades de recirculación entre el recinto anódico y la zona de reacción pueden ascender, por ejemplo, de 70 a 700, ventajosamente de 100 a 400 litros de anolito reciclado, referido a 100 Ah que han sido pasados a través de la célula. La corriente parcial, que alimenta al electrolito reciclado, se dimensiona convenientemente de manera que el halógeno, o bien sus productos de hidrólisis allí contenidos, correspondan a un 0,1 hasta un 10, preferentemente a un 0,5 hasta un 5% de la corriente de célula electroquímicamente efectiva.
- 20.
- 25.

- En una forma de realización conveniente se introduce esta corriente parcial de anólito en el electrolito alcalino, directamente después de separar por
- 30.



destilación el óxido de olefina del mismo, cuando el electrolito tiene un pH de 10 a 13. Sin embargo también es posible, por ejemplo, introducir la corriente parcial del anólito en el electrolito reciclado a valores de pH del electrolito más bajos, reduciendo, por ejemplo, mediante adición de ácido clorhídrico, el pH en forma correspondiente.

5.

Es conveniente permitirle al electrolito, entre la introducción de la corriente parcial de anólito en el electrolito y la introducción del electrolito en el sistema electroquímico, un tiempo de residencia de 0,5 a 15, ventajosamente de 1 a 10 minutos.

10.

El electrolito reciclado y la corriente parcial de anólito se reúnen a la temperatura existente en la célula de electrolisis, han demostrado ser las adecuadas temperaturas comprendidas entre 30 y 90, ventajosamente entre 50 y 60°.

15.

A continuación se describen procedimientos de ejecución para la transformación de olefinas en óxidos de olefinas en los cuales se puede aplicar, por ejemplo, el procedimiento de la presente invención.

20.

En una forma de ejecución se toma del sistema electroquímico, compuesto de ánodo, diafragma y cátodo, una parte de anólito y el halógeno, o bien sus productos de hidrolisis allí contenidos, producidos por la electrolisis, se hace reaccionar en un recinto de reacción, que se encuentra fuera del sistema electroquímico, con la olefina gaseosa a transformar a la correspondiente halohidrina. El electrolito se pasa a través del recinto del ánodo, llega a través

25.

30.



del diafragma al recinto del cátodo y retorna hacia el recinto del ánodo después de que, por destilación, se ha liberado del óxido de olefina formado de la halohidrina en el recinto del cátodo.

5. En otra forma de ejecución se hace reaccionar el anólito cargado de halohidrina fuera del sistema electroquímico, con el cátodo cargado de iones de hidroxilo, pudiéndose combinar esta reacción ventajosamente con la separación por destilación del óxido
10. de olefina formado. El electrolito liberado del óxido de olefina se puede reciclar al sistema electroquímico, ventajosamente repartido igualmente entre el recinto del ánodo y el recinto del cátodo. En este caso se presenta solamente un paso débil del anólito a través del diafragma hacia el recinto del cátodo.
15. En el sistema electroquímico se puede trabajar, por ejemplo, con intensidades de corriente de 2 a 50 amperios/dm<sup>2</sup> de superficie de ánodo, con tensiones de 3 a 6 Voltios y con temperaturas de 30 a 90°C.
20. Ventajosamente se trabaja a presión normal, pero también se puede trabajar a presión más elevada, por ejemplo, 1,2 a 5 atmósferas y en caso dado, también bajo ligera depresión.
25. Como productos de partida para la obtención de óxidos de olefinas son especialmente adecuadas las monoolefinas gaseosas, tales como el etileno, propileno, y butileno, pero también las monoolefinas halogenadas, tales como el cloruro de alilo. Las olefinas pueden contener aún constituyentes inertes, tales como por ejemplo, etano, propano o butano.
- 30.



La cantidad de paso de olefina a través del recinto de reacción, que se encuentra fuera del sistema electroquímico, se puede seleccionar de manera que, por ejemplo, en un solo paso se reaccionen aproximadamente un 5 a un 95%.

Como modo de trabajo especialmente ventajoso ha demostrado ser el introducir en el recipiente para la formación de la halohidrina una mezcla gaseosa de la olefina a reaccionar y de un gas inerte, pudiendo ascender la concentración de la olefina en la mezcla gaseosa, por ejemplo, de un 25 a un 65% en volumen, ventajosamente de un 35 a un 55% en volumen, y, en una sola pasada de la mezcla gaseosa a través del recipiente para la formación de la halohidrina, reaccionar un 75 a un 95%, ventajosamente un 80. a un 90% de la olefina introducida. Como gases inertes son adecuados, por ejemplo, las parafinas gaseosas correspondientes a la olefina empleada. La mezcla de gas que abandona el recipiente para la formación de la halohidrina se recicla después de separar los compuestos de halógeno orgánicos, en caso dado allí contenidos, hacia la entrada del recipiente.

Como electrolito se pueden emplear, por ejemplo, soluciones acuosas de cloruro de sodio o de potasio o sus mezclas. La concentración de las sales en el electrolito pueden ascender, por ejemplo, de un 2 a un 20%, ventajosamente de un 3 a un 15% en peso.

El electrolito se puede conducir, por ejemplo, en circuito con una carga de 20 a 200  $\text{cm}^3/\text{minuto}$  y de 1  $\text{dm}^2$  de superficie de ánodo.



- Como ánodos en el sistema electroquímico se pueden emplear electrodos de grafito, de platino, de titanio, recubierto de un metal noble tal como platino, pero también con mezclas de platino y otros metales nobles, especialmente iridio y rodio, de tantalio platinado, magnetita o de soportes inertes revestidos de platino, tales como polietileno o polifluorhidrocarburos. Son especialmente ventajosos los ánodos con un núcleo de titanio y una capa de cobertura de óxidos de uno o varios de los metales nobles del grupo platino, paladio, iridio, rutenio y rodio. Ventajosamente se dotará el núcleo de titanio, en los lugares en los cuales la capa de cobertura es porosa, de una película de óxido de titanio. La aplicación de los óxidos de metal noble sobre el núcleo de titanio se puede realizar de manera que estos se encuentren total o parcialmente en el cristal mixto con el óxido de titanio.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como cátodo en el sistema electroquímico descrito se emplean ventajosamente mallas de alambre de hierro o de acero noble, teniendo el cátodo ventajosamente aproximadamente la misma superficie que el ánodo. Como diafragma para el presente procedimiento son adecuados los materiales inertes, por ejemplo, el amianto, los polifluorhidrocarburos, las poliolefinas, tales como, por ejemplo el polietileno, polipropileno, polibutileno, los poliestirenos, el poliacrilnitrilo, los compuestos polivinílicos, tales como, por ejemplo, el cloruro de polivinilo o los copolímeros de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, y otros más. Estos materiales se pueden emplear en forma de placas o películas permea-
- 20.
- 25.
- 30.



bles o porosas o como fibras en forma de tejidos o vellones. El tamaño de los poros de los diafragmas adecuados, por ejemplo de tejidos de poliacrilonitrilo se pueden reducir también mediante un tratamiento térmico y/o de presión, por ejemplo, calandrado.

5.

EJEMPLO

Se empleó un aparato que esencialmente se componía de una celda de electrolisis, un recinto de reacción para la reacción de la olefina y una columna de destilación.

10.

En la célula de electrolisis se habían dispuesto un ánodo de una chapa de titanio revestida, en el lado dirigido hacia el cátodo, de una capa activa delgada compuesta de óxido de rutenio y de un cátodo de una malla de alambre de acero noble, cada vez con una superficie de  $1,75 \text{ dm}^2$ , verticales a una distancia de 4 mm una enfrente de la otra. Entre los electrodos se encontraba un diafragma de un tejido de polipropileno de 0,3 mm de grosor que asentaba sobre el cátodo y dividía el recinto interior de la celda de un recinto de cátodo y un recinto de ánodo.

15.

20.

El recinto de reacción para la reacción de la olefina se componía de un tubo vertical de 14 mm de diámetro y 2.800 mm de longitud en cuyo extremo inferior se había dispuesto una frita de cristal. Este recinto de reacción estaba conectado por dos tuberías, terminando cada vez por encima y por debajo del ánodo, con el recinto del ánodo de la célula. Entre el recinto de reacción y la tubería de conexión, situada encima, hacia el recinto del ánodo se encontraba un separador de gas a través

25.

30.



- del cual se separaron prácticamente todos los gases contenidos. Por la tubería de conexión dispuesta debajo entre el recinto del ánodo y el recinto de reacción se podría alimentar una corriente parcial del anólito que abandona el recinto del ánodo y que contiene cloro y sus productos de hidrólisis, a una cámara mezcladora independiente y allí poner en contacto con el electrolito reciclado antes de volverle a introducir en el sistema electroquímico.
- 5.
10. La célula de electrolisis y el recinto de reacción se habian llenado con una solución acuosa al 8,5% de cloruro de potasio. A los electrodos de la célula de electrolisis se conectó una tensión continua de 4,5 Voltios, de manera que fluyera una corriente continua con una intensidad de 25,8 Amperios por  $1 \text{ dm}^2$  de superficie de ánodo. Por hora se introdujeron 55 litros de una fracción de  $C_3$  con un contenido de 94% en peso de propileno, el resto esencialmente propano, a través de la frita de cristal hacia el recinto de reacción de manera que el gas llenando este recinto, subiese finalmente repartido hacia arriba. El gas en exceso, sin reaccionar, abandonó el recinto de reacción a través de la zona de gas dispuesta por encima del nivel de electrolito. Entre el electrolito lleno de gas, en el recinto de reacción, y el electrolito libre de gas, en el recinto del ánodo de la célula de electrolisis, se graduó un circuito de anólito de 150 litros por hora. De esta solución se condujeron por hora 4,5 litros desde el recinto del ánodo a través del diafragma hacia el recinto del cátodo.
- 15.
- 20.
- 25.
30. En el recinto del cátodo se se deshidrocloró la propi-



lenclorohidrina contenida en el anólito a óxido propilénico. Desde el recinto del cátodo se extrajo una cantidad de católito correspondiente a la entrada de anólito y el óxido de propileno allí contenido se separó por destilación. El electrolito residual se condujo, antes de su reciclado al sistema electroquímico, a la cámara mezcladora, donde por hora, se le alimentaron 9 litros de anólito tomado de la tubería inferior entre el recinto del ánodo y de reacción y que contiene cloro y sus productos de hidrólisis. La temperatura del electrolito en la célula y en el recinto de reacción ascendió a 59°C. También el electrolito conducido en circuito cerrado tenia aproximadamente esta temperatura. La célula y el recinto de reacción trabajaron a presión atmosférica.

El producto gaseoso y líquido que abandonó definitivamente el recinto de reacción y el recinto del cátodo de la célula durante un periodo de 6 horas se analizó y se empleó para calcular los rendimientos en términos de corriente. Los resultados del ensayo se indican en la Tabla siguiente:

<u>Producto de Reacción</u>	<u>Rendimiento en % s/corriente</u>
Óxido propilénico	84,0
1,2-dicloropropano	11,5
Propileno Clorohidrina	0,6
Otros productos orgánicos	0,8
Oxígeno	1,1
Dióxido de Carbono	0,7
Propanodiol-1,2	<u>1,3</u>
	100,0

21 JUN. 1968



Estos rendimientos se lograron también en forma constante durante largos periodos de servicio. El electrolito del circuito se mantuvo incoloro e inodoro.

5.

N O T A

10.

15.

20.

25.

30.

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 Adición Alemana presentada el 9 de Mayo de 1968 con el número P 17 68 395.3 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 un Ier. Certificado de Adición por 20 años en España sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 346.065 concedida el 9 de Septiembre de 1968 sobre: Procedimiento para la obtención de óxidos de olefinas; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 346.065 concedida el 9 de Septiembre de 1968 sobre: Procedimiento para la obtención de óxidos de olefinas partiendo de olefinas en el que de un sistema electroquímico compuesto de un ánodo, un cátodo y un diafragma que se encuentra entre ellos, y que se actúa con un electrolito acuoso, que contiene un haluro de metal alcalino, se extrae una parte del anolito y el halógeno o bien sus productos de hidrólisis allí contenidos,

21 JUN



formados por la electrolisis, se hace reaccionar en un recinto de reacción que se encuentra fuera del sistema electroquímico con una olefina a la correspondiente halohidrina, la halohidrina se hace reaccionar a continuación con el católito alcalino bajo dehidrohalogenación al óxido de olefina y el electrolito, una vez separado el óxido de olefina del mismo, se recicla al sistema electroquímico, caracterizados porque una parte del anólito extraído del recinto del ánodo, que contiene el halógeno o bien sus productos de hidrolisis, antes de su introducción en el mencionado recinto de reacción, se alimenta al electrolito reciclado.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el contenido en halógeno o bien sus productos de hidrolisis en la corriente parcial del anólito a alimentar al electrolito reciclado corresponde de un 0,1 a un 10, ventajosamente de un 0,5 a un 5% de la corriente de la célula electroquímicamente efectiva.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque a la mezcla de electrolito reciclado y corriente parcial de anólito, alimentado antes de entrar en la célula de electrolisis, se le permite un tiempo de residencia de 0,5 a 15, ventajosamente 1 a 10 minutos.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el electrolito reciclado y la corriente parcial de anólito se reúnen aproximadamente a la temperatura existente en la célula de electrolisis.

21 JUN



5.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal nº 346.065 concedida el 9 de Septiembre de 1968 por: Procedimiento para la obtención de óxidos de olefinas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 21 JUN. 1969

FABRIKEN BAYER, A.G.,

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO  
por el Firmador ALFONSO GARCIA BRAVO