

JR/MAH/70144
EX-GB



373470

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>F</u>

373470

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

CONTINENTAL OIL COMPANY

entidad norteamericana, domiciliada en 1000 South Pine Street, Ponca City, Oklahoma, U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO PARA PRODUCIR COMPUESTOS TETRAALQUILLICOS DE PLOMO"

=====

Inventores: Kang Yang, James Duvall Reedy, Morris Arthur Johnson y William Horace Harwood.

Prioridades: Solicitud de patente en U.S.A. nº 773.321 de fecha 4 noviembre 1968 y solicitud de patente en U.S.A. de fecha 2 octubre 1969.



373470

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de plomo tetraalquílico y más particularmente a un procedimiento electrolítico en el que se reduce un haluro alquílico o una mezcla de haluros alquílicos en un cátodo de plomo para formar compuestos de plomo tetraalquílico. - - - - -

5.

Son conocidos procesos catódicos para la producción de plomos alquílicos. Por ejemplo, Galingaert y Mead revelaron la formación de plomo tetraalquílico en un cátodo de plomo por electrólisis de un catolito compuesto por un yoduro alquílico en cáustico alcohólico (Galingaert en la patente norteamericana nº 1.539.297) o en un cáustico acuoso que contenía caseína (Mead en la patente norteamericana nº

10.

1.567.159). También, Silversmith et al revelaron un procedimiento para preparar compuestos de plomo tetraalquílico por electrólisis, en un cátodo de plomo, de una solución de un haluro alquílico en un solvente catódico normalmente líquido no hidroxílico (Silversmith en la patente norteamericana nº 3.197.392). La revelación más reciente en este campo parece ser la realizada por Smeltz en la patente norteamericana nº

15.

3.392.093 que expone un proceso para producir compuestos de plomo tetraalquílico en un cátodo de plomo de una célula electrolítica que tiene un catolito que contiene acetonitrilo como solvente, un haluro alquílico como agente de alquilación, un monohaluro amónico tetraalquílico como portador de corriente y de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 moles de agua por mol de dicho portador de corriente, añadida como supresor de productos indeseados. - - - - -

20.

25.

Los procesos electrolíticos para la producción de compues-



373470

tos de plomo tetraalquílico que emplean un cátodo de plomo pueden clasificarse sobre la base del solvente principal empleado en el catolito. Esta clasificación es como sigue: - - - - -

- (A) Procesos que utilizan agua,
- 5. (B) Procesos que utilizan alcoholes,
- (C) Procesos que utilizan solventes apróticos.

En los procesos que son del tipo de clasificación (A), se ha utilizado agua junto con NaOH cuando el haluro alquílico es C_2H_5I disperso mediante el uso de caseína (patente norteamericana nº 1.567.159). El rendimiento de estos procesos es inferior al 10 por ciento y, cuando se utiliza C_2H_5Br , el rendimiento resulta ser negligible. Este bajo rendimiento junto con la necesidad de utilizar yoduros caros es evidentemente una razón de la falta de interés comercial de estos procesos. - - - - -

15. En los procesos que son del tipo de clasificación (B), se han utilizado NaOH (véase la patente norteamericana nº 1.539.297) y $(C_2H_5)_4NBr$ (véase la solicitud de patente holandesa nº 6.508.049) como electrolitos de soporte; sin embargo, los inventores han hallado que el rendimiento obtenido con C_2H_5Br en el sistema etanol-NaOH es de aproximadamente cero; y con C_2H_5Br en el sistema $(C_2H_5)_4NBr$ el rendimiento resulta ser sólo de aproximadamente 35 por ciento. Un proceso de tan bajo rendimiento en el que predominan las reacciones secundarias no es de interés comercial. - - - - -

25. En los procesos que son del tipo de clasificación (C), hay varias desventajas inherentes, tales como (1) el solvente aprótico es

373470



5. menos conductor que los sistemas acuosos; (2) los materiales necesarios para la construcción de las células, particularmente la membrana de la célula que separa el anolito del catolito, son menos estables en solventes apróticos que en sistemas acuosos; (3) los halógenos generados en el ánodo tienden a reaccionar con la mayor parte de los solventes apróticos; y (4) los solventes apróticos son más caros que el agua. En algunos casos, se ha añadido una pequeña cantidad de agua a un solvente aprótico para suprimir las reacciones secundarias; sin embargo, cuando el componente principal del solvente es un solvente aprótico, estas desventajas no pueden remediarse en tanto el agua constituye un componente no principal. - - - - -

10. Se ha descubierto ahora inesperadamente que el agua puede utilizarse como solvente del catolito en un procedimiento electrolítico para la producción de compuestos de plomo tetraalquílico en tanto se incluyen en el catolito ciertas sales portadoras de corriente y ciertos agentes solubilizantes. Cuando se utiliza bromuro amónico tetrabutílico o bromuro fosfónico tetrabutílico como portador de corriente y acetona o un éter soluble en agua, tal como tetrahidrofurano, como agente solubilizante para la reducción catódica con objeto de formar plomo tetraalquílico a partir de un cátodo de plomo y bromuro alquílico, la presencia de una cantidad principal de agua en dicho sistema da por resultado un rendimiento de plomo tetraalquílico que se aproxima al 100 por ciento de rendimiento de corriente. En sistemas tales como éste el anolito es agua con un portador de corriente en ella y es por ello una cuestión simple el eliminar el bromo del anolito por destilación u otros medios conven-



373470

cionales que son bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplos de portadores adecuados de corriente para el anolito son NH_4Br , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaBr , Na_2CO_3 , MgBr , $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ y una mezcla de $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{Br}$ o $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ y $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$.

5. Si bien los sistemas anteriormente conocidos en los que el agua era el componente principal no lograban dar rendimientos satisfactorios, el presente sistema da un rendimiento muy alto, casi cuantitativo, de plomo tetraalquílico. - - - - -

10. La Figura 1 es una gráfica que ilustra el efecto de la relación del agua y del portador de corriente en la producción de compuestos de plomo alquílico. En esta gráfica, el porcentaje de plomo convertido en plomo tetraalquílico (PTE) está puntuado en ordenadas contra la relación molar agua/portador de corriente en las abscisas para el proceso descrito en el Ejemplo 5. - - - - -

15. La Figura 2 es una gráfica que ilustra el efecto de la concentración de acetona en la producción de compuestos de plomo alquílico. En esta gráfica, el porcentaje de plomo convertido en plomo tetraalquílico está puntuado en ordenadas contra la relación $(100 \times \text{acetona})\text{g}/(\text{acetona} + \text{agua})\text{g}$ para el proceso descrito en el Ejemplo 6. - - - - -

20. Para describir más claramente esta invención, se dan los siguientes Ejemplos: - - - - -

Ejemplo 1

Una célula de Pyrex se dividió en compartimientos de ánodo y de cátodo utilizando una membrana de intercambio de aniones. El catolito tenía la siguiente composición: - - - - -

25.	Compuestos	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	CH_3COCH_3
-----	------------	----------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------

373470



Moles 27,7 0,138 0,0295 0,740

5. El cátodo de plomo tenía una superficie efectiva de aproximadamente 3 cm². La composición del anolito era: 55,5 moles de agua y 0,167 moles de Na₂CO₃. Se utilizó una barra de carbono como ánodo. Antes de la electrólisis, se desgasaron tanto el catolito como el anolito por burbujeo a su través con etileno. Se protegieron entonces los dos compartimientos con etileno a 5 psi (aproximadamente, 0,35 kg/cm²). En el ánodo, se dejó que el etileno burbujeara a su través durante la electrólisis para barrer los halógenos libres. La electrólisis se realizó

10. con un sistema de corriente constante utilizando un controlador de potencial. Después de la electrólisis, se añadió agua en exceso en el catolito y el PTE se extrajo con hexano. El producto se analizó cromatográficamente. La punta se identificó por bloqueo seguido por un análisis espectrométrico de masas. La electrólisis durante cinco horas a 150 mA dio

15. los resultados siguientes: - - - - -

Moles PTE formados = 7,00 x 10⁻³
 Gramos Pb reaccionados = 1,524
 % Rendimiento corriente para formación PTE = 100,1%
 % Rendimiento corriente para reacción Pb = 105,3%

20.

Ejemplo 2

La composición del catolito fue: - - - - - 0 - - - - -

Compuestos	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₄ H ₉) ₄ PBr	CH ₃ ¹¹ CCH ₃
Moles	13,9	0,184	0,0147	0,774

25. La electrólisis se realizó durante tres horas a 150 mA. Los demás detalles del experimento son iguales que en el Ejemplo 1. - - - - -

373470



Moles PTE formados = $3,72 \times 10^{-3}$

Gramos Pb reaccionados = 0,8667

% Rendimiento corriente para formación PTE = 88,6%

% Rendimiento corriente para Pb reaccionado = 99,6%

5.

Ejemplo 3

La composición del catolito fue: - - - - -

Tetrahidrofurano

Compuestos	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₄ H ₉) ₄ PBr	(THF)
Moles	1,39	0,184	0,0295	0,901

10.

La electrólisis se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante tres horas a 150 mA. - - - - -

% Rendimiento corriente para formación PTE = 85,7%

% Rendimiento corriente para Pb reaccionado = 89,0%

Ejemplo 4

15.

La composición del catolito fue: - - - - -

Compuestos	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	THF
Moles	1,39	0,184	0,0310	0,485

La electrólisis se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1 durante tres horas a 150 mA. - - - - -

20.

% Rendimiento corriente para formación PTE = 84,8%

% Rendimiento corriente para reacción Pb = 91,5%

Ejemplo 5

25. Este Ejemplo ilustra la dependencia del PTE respecto a la relación de concentración, $\frac{[Agua]}{[(C_4H_9)_4NBr]}$. El anolito estaba compuesto por 10 g de BrC₂H₄Br junto con 16 por ciento en peso de (C₄H₉)₄NBr

373470



en agua. Se realizó la electrólisis a 180 mA/cm^2 con la relación g de acetona / g de agua = 0,675 y bromuro etílico en exceso. Los resultados se ilustran gráficamente en la Figura 1 para diferentes relaciones molares agua/portador de corriente. - - - - -

5.

Ejemplo 6

Este Ejemplo ilustra el efecto de una adición de un solubilizante en el rendimiento de PTE. La composición del anolito fue igual que en el Ejemplo 5. La electrólisis se realizó a 150 mA/cm^2 con la relación molar agua/portador de corriente = 188 y bromuro etílico en exceso. Los resultados se ilustran gráficamente en la Figura 2 para diferentes relaciones acetona/agua. - - - - -

10.

Ejemplo 7

La composición del catolito fue: 14 g de bromuro etílico y 60 g de una solución que tenía una composición de 10 g de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$, 105 g de agua y 50 g de CH_3CN . - - - - -

15.

La composición del anolito fue de 60 g de una solución que tenía una composición de 350 g de agua, 14 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y 7 g de NH_4Br . - - - - -

20.

Después del desgasado con Ar, se realizó la electrólisis con una densidad de corriente de 38 mA/cm^2 para dar una corriente total de $(3,73 \times 10^{-3}) \times (4 \times 96500)$ culombios. Resultados: rendimiento de corriente de pérdida de plomo = 100; porcentaje de plomo recuperado como PTE = 91 por ciento. - - - - -

Ejemplo 8

25.

La composición del catolito fue: 50 g de agua, 10 g de



373470

C₂H₅CN, 3,60 g de (C₄H₉)₄NBr y 14 g de C₂H₅Br. - - - - -

Composición del anolito: igual que en el Ejemplo 7.- - - - -

Electrólisis: igual que en el ejemplo 7. - - - - -

Resultados: rendimiento de corriente de pérdida de plomo = 96

5. por ciento

porcentaje de plomo recuperado como PTE = 89 por ciento.

Como se ilustra en el Ejemplo 5, el rendimiento de PTE en la presente invención aumenta rápidamente al aumentar la relación del agua respecto al portador de corriente. La patente norteamericana nº

10. 3.392.093 indica que, para obtener un buen rendimiento de plomos alquilicos, esta relación no debe exceder de 20. Los inventores han hallado una contestación completa de esta teoría: Para obtener un rendimiento comercialmente atractivo, esta relación debe exceder de aproximadamente 30.

15. Es por lo tanto perfectamente evidente que, aunque puedan existir similitudes entre la presente invención y la expuesta en la cuarta referencia, son sólo de naturaleza superficial y que hay diferencias fundamentales entre las dos invenciones.- - - - -

Como se ilustra en el Ejemplo 6, la adición de algo de acetona en el catolito mejora grandemente los rendimientos de PTE. Según las enseñanzas de la técnica existente, la reducción electroquímica de acetona acuosa en el cátodo de plomo produce productos que contienen plomo y que no son plomos tetraalquílicos (Tafel, J., Ber., 39, 3626 (1906)). El hecho de que los inventores obtengan rendimientos casi cuantitativos de PTE en presencia de acetona es contrario a esta teoría y por lo tanto

25.



373470

completamente inesperado. - - - - -

5. Hay varios procedimientos electroquímicos que producen PTE con un rendimiento muy alto a partir de bromuros etílicos. Sin embargo, todos ellos pertenecen a la clasificación (C) y por lo tanto emplean algún solvente aprótico como componente principal del solvente. Comparado con estos procedimientos, el procedimiento aquí descrito tiene varias ventajas muy importantes. En primer lugar, puede emplearse agua como sol-
 10. vente anódico sin complicar el circuito del proceso catódico. Esto es muy importante debido a que el bromo generado en el ánodo puede recuperarse fácilmente utilizando varios métodos conocidos. - - - - -

15. La segunda ventaja del presente procedimiento es que el catolito es altamente conductor y por lo tanto el consumo de energía es bajo. Además, tanto el agua como el solubilizante del agente de alquilación son tan económicos que la notable descomposición de estos compuestos en el cátodo, que puede darse con densidades de corriente algo elevadas, no es un problema serio. No sucede así, ciertamente, en el sistema que utiliza solventes apróticos. - - - - -

20. La concentración de bromuro etílico puede variar ampliamente. En un límite (Ejemplo 9), el bromuro alquilico puro junto con las sales dieron un rendimiento razonablemente bueno de PTE; mientras que, en el otro límite (Ejemplo 6), una pequeña cantidad de bromuro etílico sin ningún solubilizante es suficiente para dar un rendimiento razonable de PTE. Esto se ilustra en el Ejemplo siguiente. - - - - -

Ejemplo 9

25. La composición del catolito fue: 0,551 moles de C_2H_5Br y



373670

0,0236 moles de $(C_4H_9)_4PBr$. Se realizó la electrólisis con membrana catiónica a 50 mA durante una hora, a 62 mA durante una hora y a 70 mA durante dos horas. - - - - -

% Rendimiento corriente para formación PTE = 78%

5. Si bien la concentración del agente de alquilación puede variar ampliamente como se ha indicado anteriormente, es preferible utilizar agua y solubilizante para reducir el coste de energía y para mejorar los rendimientos de plomo alquílico. - - - - -

10. La naturaleza del solubilizante es también muy importante en la presente invención. Puede emplearse acetona y tetrahidrofurano con un buen resultado como se ilustra en los ejemplos anteriores, pero es muy insatisfactorio el alcohol etílico, como se ilustra a continuación. - - -

Ejemplo 10

La composición del catolito fue:

15. Compuestos	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	$(C_4H_9)_4PBr$	CH ₃ OH
Moles	5,54	0,275	0,0295	4,06

La electrólisis se realizó durante tres horas a 150 mA. - - - - -

Los demás detalles son iguales que en el Ejemplo 1. - - - - -

Moles PTE formados = $7,16 \times 10^{-4}$

20. Gramos Pb reaccionados = 0,3236

% Rendimiento corriente para formación PTE = 17%

% Rendimiento corriente para reacción Pb = 37%

25. Es de importancia primordial en la presente invención la elección adecuada del electrolito de soporte. Como se ha mencionado anteriormente no puede utilizarse NaOH. Si bien el bromuro fosfónico tetrabu



373470

5. tífico y el bromuro amónico tetrabutílico dan un resultado excelente, el bromuro amónico tetraetílico da un rendimiento inaceptablemente bajo (Ejemplo 11). Las enseñanzas de la técnica existente indican que el bromuro amónico tetraetílico es un buen electrolito en solventes apróticos; además, en ninguna parte puede hallarse ningún resultado experimental que indique que otras sales amónicas alquílicas sean mejores que el bromuro amónico tetraetílico en la producción del PTE. Otra sal, a saber el LiBr que según una teoría del pasado, es buen electrolito, da sólo un rendimiento bajo de PTE (Ejemplo 12). - - - - -

10.

Ejemplo 11

La composición de católito fue: - - - - -

Compuestos	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	Acetona
Moles	2,77	0,138	0,0476	1,55

15. Se realizó la electrólisis como se ha descrito en el Ejemplo 1 a 150 mA durante dos horas. Había una apreciable formación de gases en el cátodo y el rendimiento de PTE fue muy bajo como se indica a continuación: - -

Moles PTE formados = $2,80 \times 10^{-3}$

% Rendimiento corriente para formación PTE = 22%

20.

Ejemplo 12

La composición del católito fue: - - - - -

Compuestos	CH ₃ CCH ₃	C ₂ H ₅ Br	LiBr
Moles	0,861	0,459	0,0921

25. La electrólisis se realizó durante 1,43 horas a 100 mA utilizando una membrana de intercambio de cationes. - - - - -

Moles PTE formados = $5,54 \times 10^{-4}$



373470

% Rendimiento corriente para producción PTE = 41%

5. En este experimento, tuvo lugar un importante desprendimiento de gases a 150 mA. Incluso a 100 mA había algo de desprendimiento de gases e indudablemente esta es una de las causas del bajo rendimiento. La adición de agua en este sistema reduce grandemente el rendimiento de PTE. - - -

- - - - -

Además del PTE, el presente procedimiento puede también producir PTM, PTP (propil) y plomos metílico-etílico mezclados. Esto se demuestra en los siguientes Ejemplos. - - - - -

10. Ejemplo 13

Una célula del tipo H se dividió en compartimientos de cátodo y de ánodo por medio de una membrana de intercambio de aniones. La composición del catolito fue: 4,5 g de $(C_4H_9)_4NBr$, 41,5 g de agua, 13 g de CH_3COCH_3 , y 2004 cc a 760 mm (temperatura ambiente) de CH_3Br . La composición del anolito fue de 8,0 g de $(NH_4)_2CO_3$ en 100 g de agua. El cátodo era una placa de plomo con un área superficial efectiva de aproximadamente 3 cm^2 y el ánodo era una barra de carbono. Durante la electrólisis, la célula se enfrió con aire frío de modo que la presión de vapor del CH_3Br en el cátodo permaneciera por debajo de 5 psi (aproximadamente, $0,35\text{ kg/cm}^2$). Después de la electrólisis durante una hora a 200 mA, los inventores hallaron 0,487 g de PTM y 0,3930 g de pérdida de plomo. Por lo tanto, el % de rendimiento de corriente para la producción de PTM = 98% y el % de rendimiento de corriente para la pérdida de plomo = 101%. - - - - -

25. Ejemplo 14



373470

5. El compartimiento del cátodo contenía 20 g de bromuro amónico tetrabutílico, 100 g de acetona y 210 g de agua. El compartimiento del ánodo contenía 36 g de carbonato amónico disueltos en 450 ml de agua. El ánodo era una barra de carbono y el cátodo era una placa de plomo de aproximadamente 8 cm^2 que se preparó y se pesó antes y después de cada reacción. El contenido de ambas semicélulas se agitó vigorosamente con agitadores magnéticos. - - - - -

10. El cátodo se desgasó primero con argón y luego con bromuro metílico. La solución se electrolizó durante aproximadamente siete horas a 1 amperio con un lento burbujeo de bromuro metílico por el cátodo. La pérdida de plomo al final de esta electrólisis fue de 13,30 g. Se separó la capa orgánica se lavó con tres porciones de 125 ml de agua. El rendimiento fue de 10,60 g de producto después de la separación, el secado sobre sulfato sódico y la filtración. La cromatografía de gases
15. mostró sólo una traza de bromuro metílico, 99+% PTM. No se detectaron otros componentes. Este producto se utilizó en la preparación de una mezcla para motores con objeto de mejorar el grado antidetonante. - - -

Ejemplo 15

20. La composición del catolito utilizada en la preparación de PTP (plomo tetrapropílico) fue: 15,0 g de $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (normal) y 75 cc de una solución que contenía 100 g de agua, 10 g de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ y 40 g de acetona. La composición del anolito fue: 10 g de $\text{BrC}_2\text{H}_4\text{Br}$ y 70 g de una solución que contenía 210 g de agua y 40 g de $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$. El cátodo era una barra de plomo con un área efectiva de $5,26 \text{ cm}^2$. La electrólisis se realizó a 600 mA para dar una corriente total de $7,46 \times 10^{-3}$
25.



4 N

373470

x (4 x 96500) culombios. El producto se extrajo con n-hexano y se analizó cromatográficamente. - - - - -

Resultados: Pérdida de plomo = 1,3689 g; 89% rendimiento corriente

PTP formado = 2,20 g; 78% rendimiento corriente

5. Porcentaje de plomo convertido en PTP = 88%

El principal producto secundario fue $(C_3H_7)_3PbPb(C_3H_7)_3$. - - - - -

Ejemplo 16

Se preparó plomo mezclado bajo las siguientes condiciones:

10. Cátodo: 14 g de C_2H_5Br , 0,665 g de CH_3Br y 75 cc de una solución que tenía una composición de 10 g de $(C_4H_9)_4NBr$, 100 g de H_2O y 35 g de CH_3COCH_3 .

Anodo: 10 g de BrC_2H_4Br y 70 g de una solución que tenía una composición de 40 g de $(C_4H_9)_4NBr$ y 210 g de H_2O .

15. Electrólisis: 114 mA/cm², corriente total de $(4 \times 96500) \times 7,46 \times 10^{-3}$ culombios.

Resultados: Plomo perdido = 1,44 g.

Plomo recuperado como alquilos de plomo mezclados = 1,45 g

20. Composición de los alquilos de plomo mezclado: $(CH_3)_4Pb = 8,85\%$, $(CH_3)_3Pb(C_2H_5) = 10,30\%$, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2 = 7,75\%$, $(CH_3)Pb(C_2H_5)_3 = 16,18\%$, $(C_2H_5)_4Pb = 56,92\%$.

Ejemplo 17

Se preparó plomo mezclado bajo las siguientes condiciones:

25. Cátodo: 14 g de C_2H_5Br , 0,798 g de CH_3Br , otros componentes iguales que en el Ejemplo 16.

Anodo: 20 g de BrC_2H_4Br , otros componentes iguales que en el Ejem-



373470

plo 15.

Electrólisis: Igual que en el Ejemplo 16.

Resultados: Plomo perdido = 1,44 g.

Plomo recuperado como alquilos de plomo mezclados = 1,44 g.

- 5. Composición de alquilos de plomo mezclados: $(CH_3)_4Pb=16,70\%$
 $(CH_3)_3Pb(C_2H_5) = 19,21\%$, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2 = 11,83\%$
 $(CH_3)Pb(C_2H_5)_3 = 18,72\%$, $(C_2H_5)_4Pb = 33,54\%$

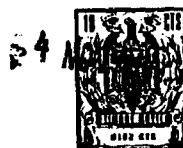
Ejemplo 18

- 10. El compartimiento del cátodo contenía 20 g de bromuro amónico tetrabutílico, 100 g de acetona y 210 g de agua. El compartimiento del ánodo contenía 36 g de carbonato amónico disueltos en 450 ml de agua. El ánodo era una barra de carbono y el cátodo era una placa de plomo de aproximadamente 8 cm^2 , que se preparó y se pesó antes de cada reacción. - - - - -

- 15. Al compartimiento del cátodo se le añadieron 15 g de bromuro etílico y la solución se electrolizó a aproximadamente 1 amperio durante varias horas a 5 psi (aproximadamente, $0,35\text{ kg/cm}^2$) de bromuro metílico, con una temperatura de célula de 27°C . El producto resultó ser, por cromatografía de gases, PTM, en su mayor parte, con sólo una traza
- 20. de PTE y otros alquilos de plomo. - - - - -

Ejemplo 19

- 25. El compartimiento del cátodo contenía 20 g de bromuro amónico tetrabutílico, 100 g de acetona y 210 g de agua. El compartimiento del ánodo contenía 36 g de carbonato amónico disueltos en 450 ml de agua. El ánodo era una barra de carbono y el cátodo era una placa de plomo



373470

mo de aproximadamente 8 cm², que se preparó y pesó antes y después de cada reacción. - - - - -

5. Al compartimiento del cátodo se le añadieron 30 g de bromuro etílico. La solución del cátodo se desgasó primero con argón y luego con bromuro metílico. La solución se electrolizó a una presión de aproximadamente 3/4 psi (aproximadamente, 0,21/0,28 kg/cm²) de bromuro metílico y aproximadamente 1 amperio durante varias horas. Después de la electrólisis, se separó la capa orgánica del compartimiento del cátodo, se lavó bien con agua, se secó sobre sulfato sódico y se evacuó en un evaporador rotativo a temperatura ambiente durante algunos minutos. La cromatografía de gases indicó que el producto estaba compuesto por 98 por ciento de PTE, aproximadamente 1 por ciento de plomo metil-trietílico (PbMeEt₃) y sólo una traza de PTM. La pérdida de plomo era de 9,63 g. - - - - -

15. - = - = - = - = - = -

20. Se conocen en la técnica cierto número de membranas permeables a la corriente y que pueden emplearse como tabiques de la célula en este procedimiento. Los materiales adecuados para membranas son la porcelana porosa, el asbesto, el papel de fibra de vidrio, las sustancias celulósicas tales como celofana porosa y pergamino, las películas de gel de agar y las resinas de intercambio de iones. - - - - -

25. Por toda la descripción de la presente invención se ha señalado el hecho de que en el procedimiento de la misma puede emplearse bromuro alquílico en un sistema solvente de agua, con o sin adición de un solubilizante. Para ser comercialmente rentable debe recuperarse ca-



373470

si cuantitativamente el bromo generado en el ánodo; para ello, el sistema de la invención es particularmente adecuado. Cuando se emplea una membrana de intercambio de aniones, la fuga de $(C_4H_9)_4P^+$ o $(C_4H_9)_4N^+$ debe ser muy pequeña y la pérdida de bromo debida a la reacción con estos iones se hace muy baja. Incluso si tiene lugar alguna fuga, puede recuperarse fácilmente el bromo por reacción del complejo entre Br_2 y la sal fugada con etileno. El dibromoetano resultante puede utilizarse en la mezcla para motores. - - - - -

5.

Las patentes existentes enseñan que los iones tales como Li^+ , Na^+ y $(C_2H_5)_4N^+$ son portadores de corriente igualmente satisfactorios. En el sistema de la invención ninguno de estos iones es satisfactorio. El hecho de que los iones $(C_4H_9)_4N^+$ y $(C_4H_9)_4P^+$ sean portadores de corriente mucho mejores ni era esperable ni se halla anticipado en ninguna de las técnicas existentes. En sistemas con solventes apróticos, el uso de $(C_2H_5)_4N^+$ da un buen rendimiento de plomo alquílico y este resultado se generaliza a su vez sin ningún soporte experimental para indicar que todas las sales alquílicas cuaternarias trabajan del mismo modo. En el sistema de los inventores, se ha demostrado claramente que el ión, $(C_2H_5)_4N^+$, sobre el que se basa la anterior generalización, es indudablemente muy perjudicial y que debe emplearse la sal cuaternaria tetraalquílica cuya cadena alquílica tiene un número de carbonos de 4. Se hace constar así que la elección de sales de esta invención no se halla anticipada.

10.

15.

20.

En la presente invención es de primordial importancia una elección adecuada del solubilizante. La acetona y el tetrahidrofurano trabajan muy bien pero el alcohol es muy insatisfactorio. Por lo que se co-

25.



- 4 NO

373470

noce, la literatura ó las patentes existentes no contienen datos experi
mentales que indiquen que, en las reducciones electroquímicas de halu-
ros alquíflicos en solventes de agua, la acetona y el tetrahidrofurano de
ban ser mejores que el alcohol. Se considera así que el uso de acetonas
5. y éteres solubles en agua como sulubilizantes de los bromuros alquíflicos
en reducciones electroquímicas en solventes de agua era también imprevi-
sible. Algunos otros solubilizantes que pueden también utilizarse inclu-
yen: algunas cetonas, C_2H_5CN y CH_3CN . - - - - -

Aunque el concepto de la reacción del plomo tetrametfílico
10. se desarrolle del trabajo para la producción electroquímica de PTE, un
resultado completamente inesperado de este trabajo es la relativa facili
dad y pulcritud con que tiene lugar esta reacción en comparación con el
procedimiento de PTE. - - - - -

Los estudios de las características antidetonantes del pro-
15. ducto de esta reacción muestran que el PTM puro puede aislarse directa-
mente de la célula con un simple lavado con agua. En el caso del PTE,
el producto que se aísla de la célula después del lavado con agua con-
tiene aún algo de bromuro etfílico así como algo de plomo que contiene
impurezas, probablemente hexaetildiplomo. El bromuro etfílico puede eli-
20. minarse fácilmente por destilación al vacío, pero queda todavía el com-
puesto diplomado. Si se utiliza el PTE en esta forma como mezcla para mo
tores, las propiedades antidetonantes por gramo de plomo añadido a la ga
solina son importantemente inferiores. Este PTE puede purificarse fácil-
mente por simple destilación al vapor. El amarillo (compuesto diplomado)
25. desaparece y el PTE resulta ser tan elevado como el PTE comercial. Sin



373470

embargo, la destilación al vapor es una etapa adicional del procedimiento. Además, con grandes cantidades de PTE, el peligro de envenenamiento humano o de explosión es mayor. - - - - -

5. Recientemente el PTM se ha considerado como tal vez más beneficioso por lo que se refiere al grado de octanaje real de los vehículos que los grados de octanaje de investigación o para motores, usualmente obtenidos en las refinerías. Desde luego, una desventaja es el coste adicional del PTM sobre el PTE. Con el procedimiento de esta invención puede producirse PTM más económico que el PTE. Los factores de
10. coste incluyen materias primas, energía eléctrica, y las pérdidas por purificación y de producto que resultan. En cada uno de estos factores, el procedimiento del PTM es superior al procedimiento del PTE. - - -

En algunos casos, los alquilos de plomo mezclados son superiores por lo que se refiere a propiedades de antidetonación que el
15. plomo tetraetilico (PTE) y que el plomo tetrametilico (PTM). Estos compuestos antidetonantes han sido más caros y más costosos de preparar que el PTE o el PTM. Los inventores han desarrollado un método simple y económico para producir alquilos de plomo mezclados (APM). Además, las composiciones de estos APM son notablemente diferentes del APM usual.
20. Variando la temperatura de la célula y la presión del bromuro metílico puede variarse la composición del APM producido según la invención. - -

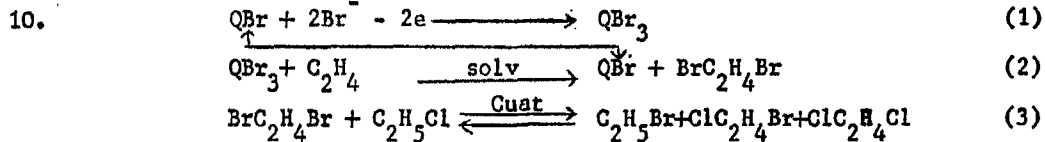
Una ventaja completamente inesperada de este procedimiento del APM sobre el procedimiento de PTE es la falta de productos secundarios indeseados. El producto de esta reacción es de incoloro a amarillo pálido en contraste con el amarillo brillante del producto PTE. Las ra-
25.



373470

5. zonas no se conocen completamente pero hay mucho menos barro oscuro en esta reacción que con el PTE. Los resultados de los estudios del grado de octanaje ilustran que el APM electroquímico no purificado es tan eficaz sobre una base de gramos de plomo por litro que sus análogos comerciales. - - - - -

El bromo formado en el ánodo puede recuperarse, por ejemplo, por medio del método de reciclado del bromo que utiliza QBr (bromuro tetrabutílamónico) en el ánodo y se basa en las tres reacciones siguientes: - - - - -



15. La oxidación de iones bromo en el ánodo proporciona un tribromuro insoluble en agua, QBr₃. El tribromuro tiende a pegarse al ánodo de carbono. Sin embargo, puede eliminarse fácilmente de la célula utilizando un solvente inmiscible en agua. Pueden utilizarse 1,2-dibromoetano o bromuro etílico para este fin. La reacción (2) está substancialmente acabada al cabo de aproximadamente 10 min a 100°C y a presión atmosférica de etileno. - - - - -

20. La reacción de intercambio (3) se cataliza por medio de un fosfonio cuaternario (C₄H₉)₃PC₁₈H₃₇⁺Br⁻. El régimen de intercambio aumenta linealmente con el aumento de la concentración de cuaternario; puede aumentar también notoriamente por aumento de la temperatura. Preferentemente, la reacción (3) se realiza en el exterior del circuito anódico.

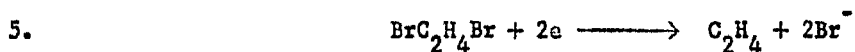
25. Es entonces suficiente considerar sólo las reacciones (1) y (2) al ce-



373470

rrar el circuito anódico. - - - - -

Quando se utiliza dibromoetano como solvente en la reacción (2), debe minimizarse su fuga hacia el cátodo. De otra forma, se pierde corriente debido a la reducción:



- El bromuro etílico no sufre de este defecto. Además, la solubilidad del tribromuro en bromuro etílico (superior a 10 por ciento en peso a temperatura ambiente) es mucho más alta que en dibromoetano (superior a 5 por ciento en peso a 40°C). Estas consideraciones podrían sugerir el uso de bromuro etílico; sin embargo, entonces la reacción (2) debe realizarse en un recipiente presurizado dado que la presión de vapor del bromuro etílico a 100°C es de aproximadamente 5,7 atmósferas. Además, todo el solvente debe extraerse para recuperar el producto, dibromoetano. Cuando se utiliza dibromoetano como solvente, la reacción (2) puede realizarse a presión atmosférica y la recuperación del producto se simplifica en gran manera. Deben tenerse cuidadosamente en cuenta estos pros y estos contras al elegir el solvente. - - - - -
- 10.
- 15.

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



373470

REIVINDICACIONES

- 5. 1.- Procedimiento electrolítico para producir compuestos tetraalquílicos de plomo, en un cátodo de plomo de una célula electrolítica que tiene un cátodo de plomo, un ánodo de un material que es resistente al ataque por el bromo y un tabique permeable a la corriente que separa el catolito del anolito, caracterizado porque comprende: hacer pasar una corriente continua de electrólisis a través de un catolito líquido que comprende un bromuro alquílico o una mezcla de dos bromuros alquílicos en los que el grupo alquilo tiene de 1 a 3 átomos de carbono, un portador de corriente elegido del grupo compuesto por bromuro amónico tetrabutílico y bromuro fosfónico tetrabutílico, y agua. - - - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque hay presente en el catolito un solubilizante no hidroxílico de bromuro alquílico. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho solubilizante no hidroxílico es acetona, tetrahidrofurano, acetonitrilo o propionitrilo. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque la concentración de solubilizante en el catolito es de cero a 80 por ciento en peso. - - - - -
- 25. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las concentraciones de agua y de portador de corriente en el catolito son tales que los moles de agua presentes por mol de portador de corriente exceden de 30. - - - - -
- 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



373470

anteriores, caracterizado porque el catolito es inicialmente una fase homogénea. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se añade una cantidad en exceso de un bromuro alquílico o de bromuros alquílicos para hacer que el catolito inicial sea un sistema heterogéneo de dos fases. - - - - -

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la concentración de bromuro alquílico o debromuros alquílicos en la fase rica en agua sobrepasa el 0,5 por ciento. - - - - -

10. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el solvente del anolito es agua y el portador de corriente del anolito es NH_4Br , haluros metálicos, $(C_4H_9)_4NBr$ o $(C_4H_9)_4PBr$. - - - - -

15. 10.-Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el solvente del anolito es agua y el portador de corriente del anolito es $(C_4H_9)_4NBr$ o $(C_4H_9)_4PBr$, y se añade bromuro etílico o BrC_2H_4Br para eliminar complejo portador de corriente-bromo del compartimiento del ánodo. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el bromuro alquílico es bromuro metílico y el producto es plomo tetrametílico. - - - - -

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el bromuro alquílico es bromuro etílico y el producto es plomo tetraetílico. - - - - -

25. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones



373470

1 a 8, caracterizado porque el bromuro alquílico es bromuro propílico y el producto es plomo tetrapropílico. - - - - -

5. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el bromuro alquílico es una mezcla de bromuro metílico y bromuro etílico y el producto es plomo metílico-etílico mezclados. - - - - -

15.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el bromuro metílico se introduce en el catolito continuamente en estado líquido o gaseoso. - - - - -

10. 16.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la relación molar de CH_3Br a C_2H_5Br , cuando están presentes conjuntamente, no excede de 1. - - - - -

15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el bromuro se recicla por medio de un proceso que comprende: (A) hacer reaccionar $(C_4H_9)_4NBr_3$ o $(C_4H_9)_4Br_3$ con etileno para formar BrC_2H_4Br y $(C_4H_9)_4NBr$ o $(C_4H_9)_4PBr$, y (B) hacer reaccionar BrC_2H_4Br formado en (A) con CH_3Cl , C_2H_5Cl , C_3H_7Cl , o con una mezcla de CH_3Cl y C_2H_5Cl en presencia de $(C_4H_9)_3PC_{18}H_{37}^+Br^-$ para formar el correspondiente bromuro alquílico o bromuros alquílicos y ClC_2H_4Br y ClC_2H_4Cl . - - - - -

20. 18.- "PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO PARA PRODUCIR COMPUESTOS TETRAALQUÍLICOS DE PLOMO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de dos figuras que la ilustran.

BARCELONA, - 4 NOV. 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL



373470

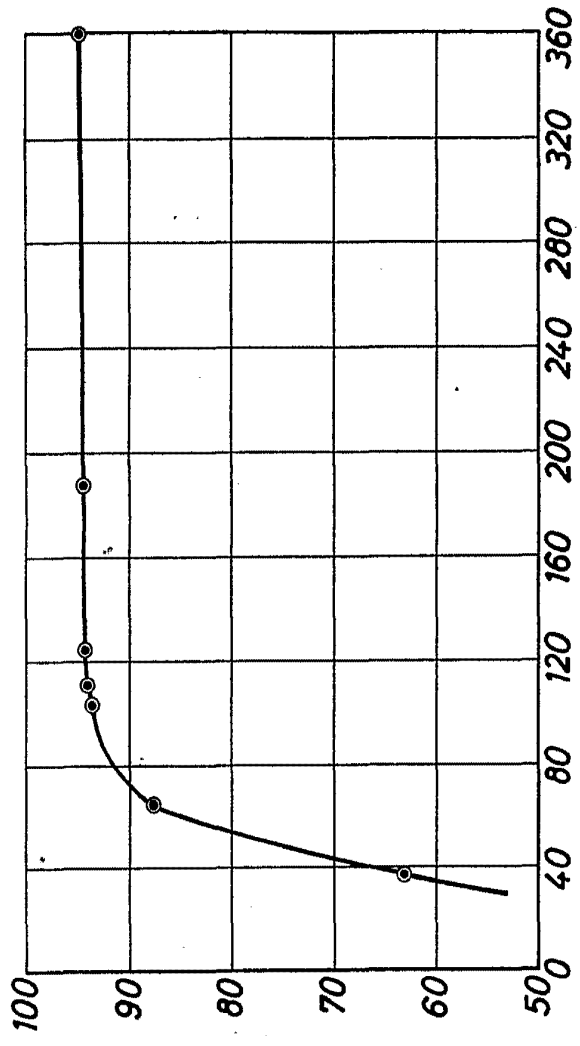


FIG.1.

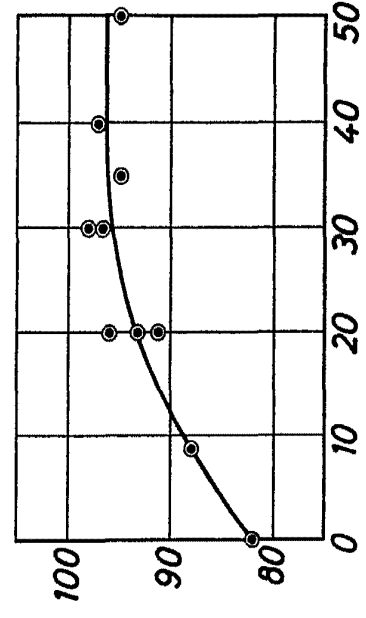


FIG.2.

BARCELONA, - 4 NOV. 1935
P. A. AL CUNYEL SUÑOL

[Handwritten signature]

373470

373470

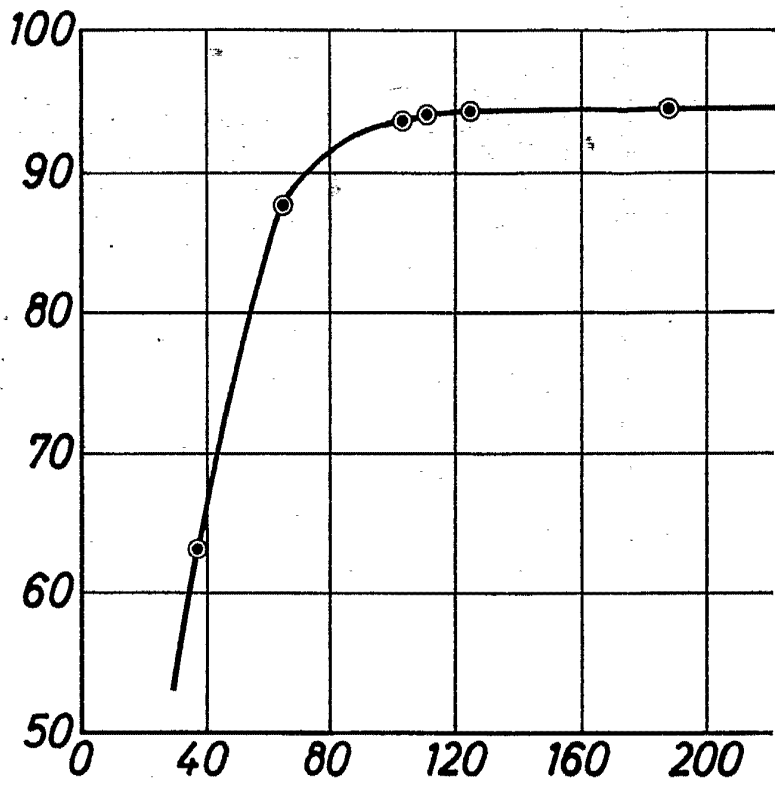


FIG.1.

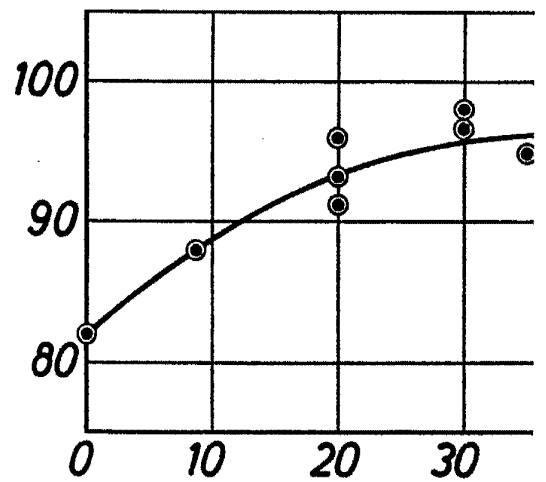


FIG.2.

373470₄

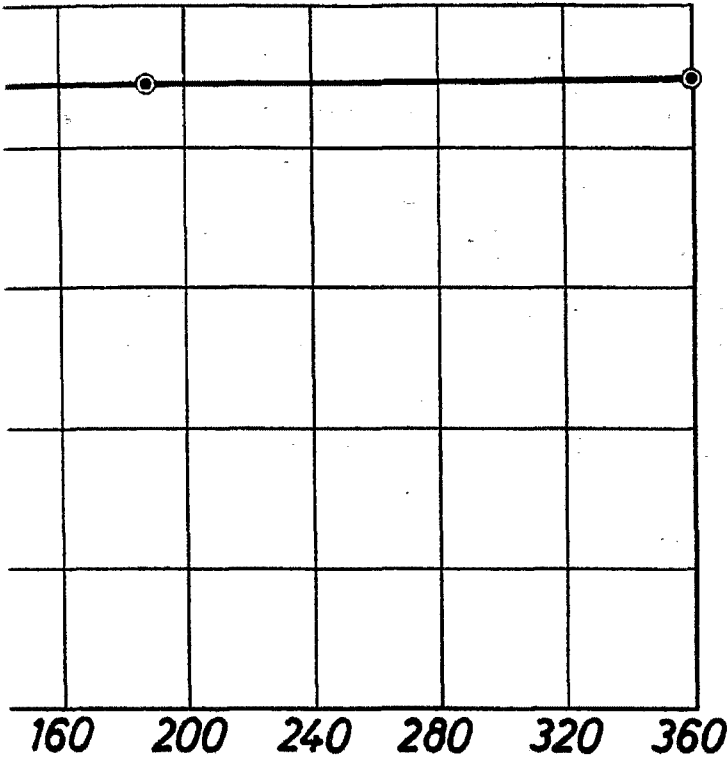


FIG.1.

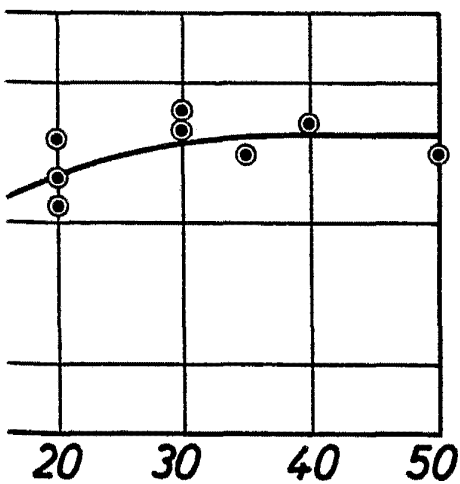


FIG.2.

BARCELONA, - 4 NOV. 1958

P. A. M. CURELL SUÑOL