

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES

11

NUMERO

445.329

10 A1

21

FECHA DE PRESENTACION

19.2.76

22

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 10.816/76	5.2.76	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR GLICOLES"
--

71 SOLICITANTE (S) TEIJIN LIMITED	(F4015-K454)
--------------------------------------	--------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 11, 1-chome, Minamihonmachi, Higashi-ku Osaka, Japon

72 INVENTOR (ES) Isao Hirose e Hiroyuki Okitsu

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P. - 62.448)
--	---------------

P.- 62.448

1
5
10 Esta invención se refiere a un procedimiento para oxidar olefinas con oxígeno molecular por reacción en fase líquida en un medio acuoso compuesto principalmente por agua, produciéndose finalmente los glicoles correspondientes a las olefinas.

15 Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento que comprende poner en contacto una olefina alifática que contiene 2-4 átomos de carbono con un medio acuoso que contiene

(i) al menos un catión seleccionado del grupo constituido por iones cobre y hierro, y

(ii) un anión que incluye al menos un ion bromo y puede solubilizar el cobre y/o el hierro

20 a 100-200°C, produciéndose así un glicol correspondiente a la olefina.

25 Recientemente se han hecho numerosas propuestas para la preparación de glicoles o ésteres de los mismos por oxidación de olefinas en una fase líquida constituida por agua, ácido acético, y análogos, por la acción catalítica de sales de metales nobles o sales de metales especiales. Dichas reacciones tienen una ventaja común sobre la denominada oxidación en fase de vapor adoptada hasta ahora ampliamente para la producción en escala industrial de glicoles,
30 ventaja consistente en que las condiciones de reacción son

1 suaves y los rendimientos del producto son notablemente altos.

Sin embargo, dichos procedimientos están sujetos también a diversas desventajas, tales como que debido al empleo de sales de metales nobles que son costosas, por ejemplo, sales de paladio o sales de metales especiales de alta reactividad tales como sal de telurio o sal de talio, es preciso tener cuidado a fin de evitar el escape del catalizador del sistema de reacción; que la pérdida de material auxiliar tal como ácido acético o ácido nítrico no es en modo alguno despreciable; o que el glicol se obtiene en la forma de éster con ácido acético; o que la formación de sub-productos tiene que ser inhibida mediante, por ejemplo, la reducción de la velocidad de producción de glicol.

15 Los autores de la presente invención han propuesto previamente un procedimiento para la fabricación de glicoles a partir de las olefinas correspondientes, utilizando sales de cobre y de hierro como catalizador (Gaceta Oficial de Patentes del Japón, Publicación Nº. 36291/70).

20 El procedimiento que fue propuesto por los autores de la presente invención tiene la ventaja sobre los procedimientos convencionales de que simplemente poniendo en contacto una olefina con oxígeno molecular en una solución acuosa de sal de cobre y/o sal de hierro, puede obtenerse
25 fácil y directamente el glicol correspondiente.

La velocidad de reacción del procedimiento, sin embargo, es relativamente baja, y en tal sentido no puede decirse que el procedimiento sea muy ventajoso prácticamente.

30 Asimismo, se propuso un método similar para la fabricación de glicoles poniendo en contacto olefinas con un

1 medio acuoso que contiene fuentes de cobre y de bromo y oxí-
geno molecular (Patente Publicada de Alemania Occidental
1.948.838). Sin embargo, por lo que se sabe hasta ahora de
las condiciones de reacción descritas, particularmente por
5 los Ejemplos, el rendimiento de glicol es bajo incluso cuan-
do se emplea al mismo tiempo la técnica conocida per se con-
sistente en la utilización de bromo molecular como reactivo,
y la velocidad de reacción es de nuevo escasa. Así, el pro-
cedimiento puede ser difícilmente satisfactorio para fines
10 prácticos.

De acuerdo con ello, un objeto primario de la pre-
sente invención es proporcionar un procedimiento para la fa-
bricación de glicoles directamente a partir de olefinas en
un medio acuoso tanto con velocidad de reacción alta como
15 con selectividades elevadas, sin el empleo de las costosas
sales de metales nobles o sales de metales especiales de al-
ta reactividad propuestas por los procedimientos convencio-
nales.

Un objeto adicional de la invención es proporci-
20 nar un procedimiento para fabricar a partir de olefinas los
correspondientes glicoles continuamente, tanto con veloci-
dad de reacción alta como con selectividades elevadas, uti-
lizando como catalizador una sal metálica barata que no cau-
sa contaminación alguna del ambiente si se escapa del siste-
25 ma de reacción.

Todavía otros objetos y ventajas resultarán eviden-
tes en la memoria descriptiva siguiente.

Los objetos y ventajas precedentes de la invención
pueden conseguirse por el procedimiento que comprende poner
30 en contacto una olefina alifática que tiene 2-4 átomos de

1 carbono con un medio acuoso que contiene

(i) al menos un catión seleccionado de entre los iones cobre y hierro, y

(ii) un anión que al menos incluye un ion bromo y
5 puede solubilizar el cobre y/o el hierro,

a 100-200°C, obteniéndose así un glicol correspondiente a dicha olefina, caracterizado por el hecho de que las concen-
traciones del catión y el anión, así como la relación entre
las dos se controlan a fin de satisfacer las condiciones si-
10 guientes:

(I) cuando el catión existente en el medio acuoso
es un ion cobre,

$$0,4 \leq [\text{Cu}^t] \leq 2,5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0,8 \leq [\text{Br}^-] \leq 4,0 \quad \dots\dots (2)$$

$$1,75 [\text{Cu}^t] \leq [\text{A}^t] \leq 2,0 [\text{Cu}^t] \quad \dots (3)$$

$$0,8 [\text{Cu}^t] \leq [\text{Br}^-] \leq 1,95 [\text{Cu}^t] \quad \dots (4)$$

(II) cuando el catión existente en el medio acuo-
so es un ion hierro,

$$0,3 \leq [\text{Fe}^t] \leq 2,0 \quad \dots\dots (5)$$

$$0,5 \leq [\text{Br}^-] \leq 6,0 \quad \dots\dots (6)$$

$$2,0 [\text{Fe}^t] \leq [\text{A}^t] \leq 3,0 [\text{Fe}^t] + 4,0 \quad \dots (7)$$

$$0,7 [\text{Fe}^t] \leq [\text{Br}^-] \leq 3,0 [\text{Fe}^t] + 1,0 \quad \dots (8)$$

y (III) cuando el catión existente en el medio
acuoso está constituido por iones cobre y hierro,

$$0,05 \leq [\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t] \leq 1,5 \quad \dots (9)$$

$$0,01 \leq [\text{Cu}^t] \quad \dots (10)$$

$$0,01 \leq [\text{Fe}^t] \quad \dots (11)$$

$$0,5 \leq [\text{Br}^-] \leq 4,0 \quad \dots (12) \quad (13)$$

$$2,0 \{ [\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t] \} \leq [\text{A}^t] \leq 3,5 \{ [\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t] \} + 4,0 \dots$$

$$1,0 \{ [\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t] \} \leq [\text{Br}^-] \leq 3,5 \{ [\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t] \} \quad \dots (14)$$

1 con la condición de que en las fórmulas anteriores (1) a (14), $[Cu^t]$, $[Br^-]$, $[A^t]$ y $[Fe^t]$ respectivamente denotan la concentración iónica total por litro del medio acuoso;

5 siendo $[Cu^t]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) de cobre ionizado (Cu^+ y Cu^{++});

siendo $[Br^-]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) del ion bromo (Br^-) que puede solubilizar el cobre y/o el hierro;

10 siendo $[A^t]$ la concentración iónica total (equivalentes iónicos-gramo/litro) del anión que al menos incluye un ion bromo y puede solubilizar el cobre y/o el hierro, calculado todo ello como convertido en anión monovalente, y

15 siendo $[Fe^t]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) de hierro ionizado (Fe^{++} y Fe^{+++}).

Más adelante se explicará la invención con mayores detalles.

20 De acuerdo con la invención, una olefina alifática que tiene 2-4 átomos de carbono, preferiblemente una monoolefina alifática, se pone en contacto con un medio acuoso que contiene

(i) al menos un catión seleccionado del grupo constituido por iones cobre y hierro, y

25 (ii) un anión que al menos incluye un ion bromo y puede solubilizar el cobre y/o el hierro, a 100-200°C.

El medio acuoso a emplear en esta invención, por consiguiente, debe contener, o bien

(I) como catión al menos un ion cobre, o

30 (II) como catión al menos un ion hierro, o

1 (III) como catión tanto iones cobre como hierro.
En otros términos, el medio acuoso a emplear en
esta invención puede contener, opcionalmente disueltos en
él, uno o varios elementos distintos del cobre y del hierro
5 tales como metales alcalinos, por ejemplo, sodio, potasio y
litio; metales alcalino-térreos tales como calcio, magnesio
y bario; aluminio, cobalto, níquel y zinc, pero el medio
tiene que contener como catión al menos uno de los iones co
bre y hierro.

10 Asimismo, el medio acuoso a emplear en esta invenci
ón tiene que contener, además del catión,

(ii) un anión que al menos incluye un ion bromo y
puede solubilizar el cobre y/o el hierro.

Por tanto, el anión

15 (ii-a) puede estar constituido exclusivamente por
un ion bromo que puede solubilizar el co -
bre y/o el hierro, o bien

(ii-b) puede ser una mezcla iónica del ion bromo
de (ii-a) anterior y uno o varios aniones
20 distintos del ion bromo, que pueden solubi
lizar el cobre y/o el hierro.

Así pues, un requisito esencial para el componente
aniónico es que el mismo contiene el ion bromo de (ii-a) en
todos los casos.

25 Debe observarse que, cuando el ion bromo se añade
al medio acuoso de esta invención en forma de una sal metáli
ca, típicamente un bromuro de un metal alcalino o de un me -
tal alcalino-térreo tal como bromuro potásico, bromuro de
litio, bromuro de calcio o bromuro de magnesio; o cuando se
añaden uno o varios aniones distintos de un ion bromo que
30

1 esencialmente es capaz de solubilizar el cobre y/o el hie -
rro, tales como los iones halógeno distintos del ion bromo,
por ejemplo, los iones cloro, yodo y flúor o, por ejemplo,
el ion sulfato (SO_4^{\equiv}), el ion sulfito (SO_3^{\equiv}), el ion nitra-
5 to (NO_3^-), el ion nitrito (NO_2^-), el ion borato (BO_3^{\equiv}), el
ion fosfato (PO_4^{\equiv}) y el ion fosfito (PO_3^{\equiv}), al medio acuoso
análogamente en forma de una o varias sales metálicas, por
ejemplo, las de los metales alcalinos o metales alcalino-té-
rreos; tal ion bromo o los aniones distintos del ion bromo
10 liberados de tales sales metálicas cuando se disuelven las
sales en el medio acuoso, no actúan como "el anión o anio -
nes que pueden solubilizar el cobre y/o el hierro". Por es-
ta razón, el medio acuoso a emplear en esta invención debe
contener el componente aniónico que comprende esencialmente
15 un ion bromo que posee realmente la aptitud para solubilizar
el cobre y/o el hierro, con exclusión de los aniones añadi-
dos como ion contrario del metal o metales distintos del co-
bre y/o el hierro.

Como los aniones distintos de un ion bromo que pue-
20 den solubilizar el cobre y/o el hierro y que por consiguien-
te pueden utilizarse en esta invención, además de los iones
halógeno arriba mencionados distintos del ion bromo y de los
iones de los ácidos minerales tales como los de ácido sulfú-
rico, ácido bórico, ácido fosfórico y ácido nítrico, se pue-
den emplear iones de ácidos orgánicos tales como los de áci-
25 do acético, ácido propiónico, y ácido halogenoacético. Sin
embargo, cuando la concentración de uno de tales iones de
ácidos orgánicos en el medio acuoso se hace excesivamente
alta, una parte del glicol puede obtenerse en la forma de
30 un éster del ácido orgánico. Por esta razón, se recomienda

1 que la concentración de tal ion de ácido orgánico se mantenga por debajo de 25% en peso del medio acuoso, preferiblemente por debajo de 20% en peso.

El símbolo $\text{[Br}^-]$ en las fórmulas ya definidas
 5 (2), (4), (6), (8), (12) y (14) denota la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) del ion bromo que tiene la aptitud de solubilizar el cobre y/o el hierro, por litro del medio acuoso de la invención. Asimismo, el símbolo $\text{[A}^t]$ en las fórmulas (3), (7) y (13) denota la concentración total
 10 (equivalentes iónicos-gramo/litro) de la totalidad de los aniones que tienen aptitud para solubilizar el cobre y/o el hierro con inclusión de un ion bromo, que están contenidos en un litro del medio acuoso, cuando todos los aniones se calculan como convertidos en aniones monovalentes. Un ejemplo de cálculo de la concentración total de los aniones
 15 (equivalentes iónicos-gramo/litro) por conversión de todos los aniones en aniones monovalentes puede darse como sigue.

Por ejemplo, cuando la concentración de un anión de valencia n es X (átomos-gramo/litro), la concentración
 20 equivalente iónica Y del mismo anión (equivalentes iónicos-gramo/litro) puede expresarse por la ecuación siguiente:

$$nX = Y$$

Consiguientemente, cuando el medio acuoso de esta invención contiene, como los aniones capaces de solubilizar el cobre
 25 y/o el hierro, por ejemplo, 0,5 átomos-gramo/litro de ion bromo (Br^-) monovalente ($n = 1$), 0,4 átomos-gramo/litro de ion acetato monovalente (CH_3COO^-), 0,3 átomos-gramo/litro de ion sulfato (SO_4^{--}) divalente ($n = 2$) y 0,2 átomos-gramo/litro de ion fosfato ($\text{PO}_4^{=}$) trivalente ($n = 3$), la concentración total $\text{[A}^t]$ de los aniones, convertidos todos ellos en
 30

1 aniones monovalentes (equivalentes iónicos-gramo/litro) pue
de calcularse como sigue:

$$\left[A^t \right] = 1 \times 0,5 + 1 \times 0,4 + 2 \times 0,3 + 3 \times 0,2 = 2,1$$

5 Asimismo, el símbolo $\left[Cu^t \right]$ en las fórmulas ante
riores (1), (3), (4), (9), (10), (13) y (14) denota la con-
centración iónica total (átomos-gramo/litro) de los iones
cobre monovalentes y divalentes (Cu^+ y Cu^{++}) contenidos en
un litro del medio acuoso. Análogamente, el símbolo $\left[Fe^t \right]$
10 en las fórmulas (5), (7), (8), (9), (11), (13) y (14) deno-
ta la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) de
los iones hierro divalentes y trivalentes (Fe^{++} y Fe^{+++})
contenidos en un litro del medio acuoso.

De aquí en adelante, se hará referencia convenien-
15 temente al ion bromo que puede solubilizar el cobre y/o el
hierro como el "ion bromo efectivo", y a los aniones dife-
rentes del ion bromo que pueden solubilizar el cobre y/o el
hierro como "otros aniones efectivos", haciéndose referen-
cia colectivamente a los dos como los "aniones efectivos".

De acuerdo con la invención, dependiendo del tipo
20 del catión contenido en el medio acuoso (ion cobre y/o ion
hierro), las concentraciones del catión y del anión efecti-
vo, y la relación entre ellas, se controlan a fin de que es-
tén comprendidas dentro de los intervalos especificados por
las fórmulas ya dadas (1) a (14), y de este modo se pueden
25 preparar los glicoles correspondientes a las olefinas de par-
tida con alta capacidad de producción y con rendimientos al-
tos.

Así pues, en la presente invención,

(I) cuando el catión existente en el medio acuoso es un ion
30 cobre, las concentraciones del ion cobre y de los aniones

1 efectivos, y la relación de las dos concentraciones en el medio acuoso se controlan a fin de satisfacer las fórmulas siguientes (1), (2), (3) y (4):

$$0,4 \leq [\text{Cu}^t] \leq 2,5 \quad \dots (1)$$

5 $0,8 \leq [\text{Br}^-] \leq 4,0 \quad \dots (2)$

$$1,75 [\text{Cu}^t] \leq [\text{A}^t] \leq 2,0 [\text{Cu}^t] \quad \dots (3)$$

$$0,8 [\text{Cu}^t] \leq [\text{Br}^-] \leq 1,95 [\text{Cu}^t] \quad \dots (4)$$

En tal caso, si el anión efectivo está constituido exclusivamente por ion bromo efectivo, las fórmulas anteriores (3) y (4) se combinan. Por consiguiente, tiene que satisfacerse la fórmula (4') siguiente:

$$1,75 [\text{Cu}^t] \leq [\text{Br}^-] \leq 1,95 [\text{Cu}^t] \quad \dots (4')$$

Restando la fórmula (4) de la fórmula (3), se derivan las fórmulas (3') y (3''):

15 $0,95 [\text{Cu}^t] \leq [\text{A}^t] - [\text{Br}^-] \quad \dots (3')$

y $[\text{A}^t] - [\text{Br}^-] \leq 0,05 [\text{Cu}^t] \quad \dots (3'')$

La fórmula (3') anterior significa que, cuando los otros aniones efectivos están presentes en el medio acuoso a la concentración mínima de $0,95 [\text{Cu}^t]$ átomos-gramo/litro, la concentración mínima de los aniones bromo efectivos en el mismo medio acuoso suficiente para el propósito es de $0,8 [\text{Cu}^t]$ átomos-gramo/litro. Asimismo, la fórmula (3'') significa que, cuando está presente el ion bromo efectivo en el medio acuoso a la concentración máxima de $1,95 [\text{Cu}^t]$ átomos-gramo/litro, la concentración máxima permisible de otros aniones efectivos en el mismo medio es $0,05 [\text{Cu}^t]$ átomos-gramo/litro.

También, si la concentración de ion bromo efectivo se encuentra, por ejemplo, en el valor mínimo de $0,8 [\text{Cu}^t]$ átomos-gramo/litro, la concentración permisible de

1 otros aniones efectivos está comprendida entre $0,95 \text{ [Cu}^{\text{t}}]$
y $1,2 \text{ [Cu}^{\text{t}}]$ átomos-gramo/litro.

De acuerdo con la invención, además, se prefiere
controlar las concentraciones iónicas y la relación entre
5 ellas en el medio acuoso de tal manera que al menos una de
las fórmulas (1), (2), (3) y (4) debe satisfacer como míni-
mo una de las fórmulas (1a), (2a), (3a) y (4a) siguientes:

$$0,6 \leq \text{[Cu}^{\text{t}}] \leq 1,6 \quad \dots \quad (1a)$$

$$0,9 \leq \text{[Br}^-] \leq 3,0 \quad \dots \quad (2a)$$

$$10 \quad 1,8 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \leq \text{[A}^{\text{t}}] \leq 1,95 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \quad \dots \quad (3a)$$

$$1,2 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \leq \text{[Br}^-] \leq 1,9 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \quad \dots \quad (4a)$$

Análogamente a las fórmulas (3) y (4), las fórmu-
las anteriores (3a) y (4a) significan que, cuando exclusiva-
mente el ion bromo efectivo está presente en el medio acuoso,
15 tiene que satisfacerse la fórmula (4a') siguiente:

$$1,8 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \leq \text{[Br}^-] \leq 1,9 \text{ [Cu}^{\text{t}}] \quad \dots \quad (4a')$$

De acuerdo con estudios realizados por los auto-
res de la invención, en la preparación de un glicol corres-
pondiente a la olefina de partida, por puesta en contacto
20 de la olefina con un medio acuoso que contiene ion cobre co-
mo catión, la velocidad de formación de glicol se reduce si
la relación de la concentración de ion bromo efectivo $\text{[Br}^-]$
a la concentración de ion cobre $\text{[Cu}^{\text{t}}]$ es menor que el va-
lor mínimo definido por la fórmula (4) precedente, preferi-
blemente (4a); y si la relación excede del límite superior,
25 aumenta la velocidad de formación de producto secundario dis-
minuyendo la selectividad para el glicol, siendo ambos ca-
sos perjudiciales para el propósito de esta invención.

Comparados con el ion bromo efectivo, sin embargo,
30 otros aniones efectivos tienen una influencia algo menor so-

1 bre la reacción secundaria, y por tanto se pueden añadir en
 un ligero exceso sobre la concentración máxima permisible
 del ion bromo efectivo, con tal que se siga cumpliendo la
 relación de concentraciones especificadas por la fórmula
 5 (3), preferiblemente la fórmula (3a).

Asimismo, de acuerdo con la invención,
 si (II) el catión presente en el medio acuoso es un ion hie-
 rro, las concentraciones respectivas del ion hierro y del
 anión efectivo y la relación entre ellas tienen que contro-
 10 larse para satisfacer las fórmulas siguientes:

$$0,3 \leq [\text{Fe}^t] \leq 2,0 \quad \dots \quad (5)$$

$$0,5 \leq [\text{Br}^t] \leq 6,0 \quad \dots \quad (6)$$

$$2,0 [\text{Fe}^t] \leq [\text{A}^t] \leq 3,0 [\text{Fe}^t] + 4,0 \quad \dots \quad (7)$$

$$1,0 [\text{Fe}^t] \leq [\text{Br}^-] \leq 3,0 [\text{Fe}^t] + 1,0 \quad \dots \quad (8)$$

15 En la reacción de formación del glicol de acuerdo
 con la presente invención, puede obtenerse una velocidad de
 formación de glicol favorable en la zona inferior del inter-
 valo de concentraciones de iones hierro $[\text{Fe}^t]$ comparada con
 el caso de los iones cobre $[\text{fórmula (5)}]$. Por otra parte,
 20 como se muestra por las fórmulas (7) y (8), el intervalo per-
 misible de relación de concentraciones de anión efectivo
 $[\text{A}^t]$ ó $[\text{Br}^-]$ a ion hierro $[\text{Fe}^t]$ es más extenso que en
 el caso de los iones cobre, dando igualmente una velocidad
 alta de formación de glicol y alta selectividad de glicol.

25 También, como se describirá más adelante, cuando
 se utilizan iones hierro como catalizador, una velocidad de
 formación de glicol y una selectividad de glicol igualmente
 altas que las que se pueden obtener con el uso de iones co-
 bre pueden conseguirse a temperatura de reacción más baja.

30 Por lo demás, los iones hierro presentan sobre los iones co-

1 bre las ventajas de ser más baratos, tener naturaleza menos
corrosiva y menor tendencia a la contaminación del ambien -
te.

5 Incidentalmente, las fórmulas (7) y (8) anterio -
res significan que, análogamente a las fórmulas (3) y (4)
que definen el caso del ion cobre, cuando el anión efectivo
existente en el medio acuoso está constituido sustancialmen
te por un ion bromo exclusivamente, tiene que cumplirse la
fórmula (8') abajo indicada, que se obtiene por combinación
10 de las fórmulas (7) y (8):

$$2,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq \lceil \text{Br}^- \rceil \leq 3,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil + 1,0 \quad \dots (8')$$

La afirmación anterior es aplicable también a las
fórmulas (7a) y (8a), así como a las fórmulas (7b) y (8b)
siguientes:

15 En la presente invención, se prefiere que al menos
una de las condiciones definidas por las fórmulas (5) a (8)
se controle a fin de que se satisfaga al menos una de las
fórmulas (5a) a (8a) siguientes:

$$0,4 \leq \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq 1,5 \quad \dots (5a)$$

$$20 \quad 0,7 \leq \lceil \text{Br}^- \rceil \leq 4,0 \quad \dots (6a)$$

$$2,1 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq \lceil \text{A}^{\text{t}} \rceil \leq 3,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil + 3,0 \quad \dots (7a)$$

$$1,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq \lceil \text{Br}^- \rceil \leq 3,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil + 0,5 \quad \dots (8a)$$

Se prefiere particularmente que, además, se satisfaga al me
nos una de las fórmulas (5b) a (8b) siguientes:

$$25 \quad 0,5 \leq \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq 1,2 \quad \dots (5b)$$

$$1,0 \leq \lceil \text{Br}^- \rceil \leq 3,0 \quad \dots (6b)$$

$$2,2 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq \lceil \text{A}^{\text{t}} \rceil \leq 3,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil + 2,0 \quad \dots (7b)$$

$$1,2 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \leq \lceil \text{Br}^- \rceil \leq 3,0 \lceil \text{Fe}^{\text{t}} \rceil \quad \dots (8b)$$

Dichas fórmulas, particularmente los conjuntos de
30 fórmulas (7) y (8); (7a) y (8a); y (7b) y (8b), significan

1 exactamente las mismas relaciones descritas para el caso
del empleo de iones cobre como catión.

Adicionalmente, si

(III) el catión existente en el medio acuoso está constitui
5 do por iones cobre y hierro, las concentraciones del catión
y de los aniones efectivos, y la relación entre ellas de -
ben controlarse para satisfacer las condiciones definidas
por las fórmulas (9) - (14) siguientes, para lograr tanto
una velocidad alta de formación de glicol como una selecti-
10 vidad alta de glicol:

$$0,05 \leq [Cu^t] + [Fe^t] \leq 1,6 \quad \dots \quad (9)$$

$$0,01 \leq [Cu^t] \quad \dots \quad (10)$$

$$0,01 \leq [Fe^t] \quad \dots \quad (11)$$

$$0,5 \leq [Br^-] \leq 4,0 \quad \dots \quad (12)$$

$$15 \quad 2,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 4,0 \quad \dots \quad (13)$$

$$1,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots \quad (14)$$

Una gran ventaja de la utilización de los iones
cobre y los iones hierro en combinación, como catalizador
para la reacción que constituye el objeto de la invención,
20 es que su empleo incluso a concentraciones bajas en el me-
dio acuoso puede conseguir una velocidad de formación de
glicol mucho más alta comparada con la alcanzable con los
iones cobre o con los iones hierro por separado, tal como
de dos veces a cuatro veces mayor, con una selectividad de
25 glicol sustancialmente equivalente.

Quando el anión efectivo existente en el medio
acuoso está constituido sustancialmente por ion bromo efec-
tivo solamente, las fórmulas (13) y (14) se combinan, análo-
gamente a los casos de las fórmulas (3) y (4), o (7) y (8),
30 para dar la fórmula (14') siguiente:

$$1 \quad 2,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \dots (14')$$

la cual tiene que ser satisfecha por la composición del medio acuoso. Esta afirmación se aplica también a las fórmulas (13a) y (14a) o (13b) y (14b), que se dan más adelante.

5 Asimismo, cuando se emplea la combinación de iones cobre e iones hierro como catión del catalizador, se prefiere controlar las condiciones definidas por las fórmulas precedentes de tal modo que se satisfagan también las fórmulas (9a) a (14a) siguientes:

$$10 \quad 0,2 \leq [Cu^t] + [Fe^t] \leq 1,4 \quad \dots (9a)$$

$$0,05 \leq [Cu^t] \leq 0,8 \quad \dots (10a)$$

$$0,2 \leq [Fe^t] \quad \dots (11a)$$

$$0,5 \leq [Br^-] \leq 3,5 \quad \dots (12a)$$

$$2,05 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 2,5 \quad \dots (13a)$$

$$15 \quad 1,1 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,2 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots (14a)$$

Es particularmente ventajoso, además, controlar las condiciones a fin de que se satisfagan las fórmulas (9b) a (14b) siguientes:

$$0,4 \leq [Cu^t] + [Fe^t] \leq 1,2 \quad \dots (9b)$$

$$20 \quad 0,10 \leq [Cu^t] \leq 0,4 \quad \dots (10b)$$

$$0,4 \leq [Fe^t] \quad \dots (11b)$$

$$1,0 \leq [Br^-] \leq 3,0 \quad \dots (12b)$$

$$2,10 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 1,5 \quad \dots (13b)$$

$$1,2 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots (14b)$$

25 En el caso de que se utilicen los iones cobre y los iones hierro en combinación como catalizador, como se ha indicado arriba, se prefiere que la concentración del ion hierro en el medio acuoso sea al menos equivalente, o mayor que la concentración del ion cobre.

30 Como en lo que antecede, de acuerdo con la inven-

1 ción es posible producir glicol a partir de la olefina co-
rrespondiente, con velocidad de producción muy alta y selec-
tividad alta, utilizando la combinación de iones cobre e io-
nes hierro como catalizador, incluso a concentraciones muy
5 bajas.

Incidentalmente, con respecto a las fórmulas ante-
riores (9) a (14), particularmente con respecto a las fórmu-
las (13) y (14), (13a) y (14a), y (13b) y (14b), existen re-
laciones totalmente similares a las descritas con referen-
10 cia al uso de iones cobre exclusivamente.

Reacción de la Invención

De acuerdo con la invención, la olefina de parti-
da se pone en contacto con el medio acuoso en el que las
concentraciones de cationes (iones cobre y/o iones hierro)
15 y de aniones efectivos, y la relación entre ellas se ajus-
tan a fin de satisfacer las condiciones definidas por las
fórmulas (1) a (14), y de este modo puede producirse un gli-
col correspondiente a la olefina. En dicha práctica, bien
sea efectuando el contacto en presencia de oxígeno molecular
20 o bien poniendo en contacto al menos una parte de la mezcla
de reacción obtenida por la primera reacción con oxígeno mo-
lecular en un sistema igual o diferente del primer sistema
de reacción, el ion cobre y/o el ion hierro de baja valen-
cia inactivados que han servido como catalizador pueden re-
25 generarse para dar el ion activo de valencia alta.

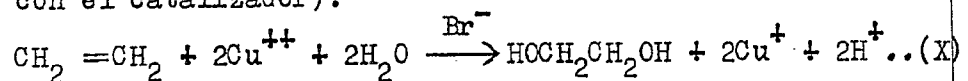
Por consiguiente, de acuerdo con la invención se
prefiere efectuar el contacto de la olefina alifática con el
medio acuoso en presencia de oxígeno molecular, o poner en
contacto la mezcla de reacción que contiene glicol obtenida
30 por contacto de la olefina alifática con el medio acuoso,

1 con oxígeno molecular en el mismo o diferente recipiente de
aquéel en el que se realiza la primera reacción.

Se prefiere en esta invención poner en contacto
al menos una parte de la mezcla de reacción que contiene
5 glicol obtenida poniendo en contacto la olefina alifática
con el medio acuoso, con oxígeno molecular en un recipiente
diferente de aquél en el que se efectúa el primer contacto,
y recircular al menos una parte de la mezcla de reacción
puesta en contacto con el oxígeno molecular al primer siste
10 ma de contacto de la olefina con el medio acuoso. Esta rea-
lización preferida hace que sea posible llevar a cabo en
condiciones de seguridad la reacción de formación del gli-
col evitando el contacto directo de la olefina con el oxíge-
no molecular a temperaturas tan elevadas como 100-200°C, al
15 mismo tiempo que se regenera el catalizador para hacer posi-
ble la preparación continua del glicol a partir de la olefi-
na.

Las reacciones principales de la invención pueden
expresarse teóricamente por las fórmulas siguientes, consi-
20 derando la forma de la olefina más simple, es decir, el eti-
leno, por ejemplo. Si bien las explicaciones que siguen se
dan principalmente con referencia al caso de la utilización
del etileno como olefina, las mismas son perfectamente apli-
cables a aquellos casos en que se empleen otras olefinas ta-
25 les como propileno o buteno.

(i) Oxidación de la olefina (reacción de la olefi-
na con el catalizador):



(ó 2Fe⁺⁺⁺)

(ó 2Fe⁺⁺)

30

1 dos de acuerdo con la invención, la velocidad de regenera -
ción se reduce drásticamente cuando el suministro de H^+ lle
ga a ser insuficiente, y ocasionalmente los iones metálicos
de valencia baja se acumulan en el líquido. Si la reacción
5 (Y) se promueve excesivamente en dicho estado por medios ta
les como una elevación de la presión parcial de oxígeno en
el sistema de reacción, se forman productos secundarios ta
les como oxibromuro de cobre $[CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2]$ y/o óxido
de hierro (Fe_2O_3) junto con hidróxido de hierro $[Fe(OH)_3]$
10 que son insolubles en el líquido de reacción y precipitan
del sistema, para no participar ya en la reacción de oxida
ción de la olefina una vez que se han formado.

No está totalmente esclarecido todavía en qué for
mas están presentes el ion bromo, los iones cobre y/o los
15 iones hierro en el sistema de reacción de acuerdo con la in
vención, y en qué formas participan los mismos en la reac
ción, pero es presumible que las reacciones progresen por
unión o coordinación adecuadas del ion Br^- con Cu^{++} , Cu^+ ,
 Fe^{+++} y Fe^{++} .

20 Reactivos y preparaciones para las condiciones de reacción

Los iones cobre y hierro a emplear en la inven
ción pueden obtenerse disolviendo sal de cobre y sal de hie
rro opcionales en el sistema de reacción.

Los tipos de tales sales de cobre y sales de hie
25 rro no son críticos, con tal que sean solubles en el medio
de reacción compuesto principalmente por agua, en las condi
ciones de reacción especificadas. En las condiciones de la
reacción, se supone que dichas sales forman iones cobre, io
nes hierro, o sus iones complejos, y participan en la reac
30 ción.

1 Por tanto, se considera que las sales de cobre y
las sales de hierro empleadas en la invención son efectivas
para la reacción, con tal que las mismas se disuelvan en el
medio de reacción compuesto principalmente por agua. Como
5 sales útiles pueden citarse, por ejemplo, haluros, sales de
ácidos inorgánicos y sales de ácidos orgánicos de cobre y
hierro, por ejemplo, bromuros, cloruros, sulfatos, boratos,
fosfatos, nitratos y acetatos.

10 Como se ha mencionado antes, los componentes que
participan en la reacción de esta invención formando el de-
nominado catalizador no son otros que iones cobre, hierro y
bromo, no participando directamente en la reacción todo el
gran número restante de aniones y cationes. Por esta razón,
la forma más preferida de las sales de cobre y de hierro a
15 utilizar en el procedimiento en cuestión es el bromuro, tal
como bromuro de cobre (CuBr_2 , CuBr) y bromuro de hierro
(FeBr_3 , FeBr_2), las sales dobles de los mismos [por ejem-
plo, oxibromuro de cobre tal como $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$] o sales
complejas.

20 La sal de cobre o de hierro que es insoluble en
el medio de reacción compuesto principalmente de agua (por
ejemplo, hidróxido, óxido o carbonato) es inefectiva para
la reacción como tal. Por consiguiente, tal sal no presenta
en absoluto efecto catalítico a no ser que al menos una par-
25 te de la misma pueda tomar la forma de una sal soluble du-
rante la reacción (por la presencia concurrente de, por
ejemplo, un ácido mineral, un ácido orgánico o análogos).
La presencia de tal sal insoluble, sin embargo, no es parti-
cularmente perjudicial para la reacción.

30 El ion bromo efectivo a emplear en el procedi -

1 miento que aquí se considera, se suministra al sistema de
reacción por medio de una fuente de ion bromo opcional. La
fuente puede ser cualquiera, con tal que sea capaz de sumi-

5 Por ejemplo, se pueden utilizar adecuadamente bromo molecu-
lar, bromuro de hidrógeno, compuestos orgánicos bromados
(por ejemplo, bromuro de etilo, dibromuro de etileno y dibro-
muro de propileno) y bromuro de cobre o de hierro.

Debe observarse particularmente que, si se utili-
10 za bromo molecular o bromuro de hidrógeno, al menos su pre-
sencia en el sistema de reacción durante la reacción en for-
ma de bromo molecular o de un ácido libre tiene que ser evi-
tada por todos los medios; particularmente, la presencia de
bromo molecular es enteramente inútil e incluso perjudicial,
15 para la reacción considerada por esta invención.

Asimismo, la presencia de una cantidad excesivamen-
te grande de ácido bromhídrico libre hace que disminuya acu-
sadamente el rendimiento de glicol en el presente procedi-
miento.

20 Cuando están presentes iones hierro en el medio
acuoso a utilizar en la invención, no obstante, puede utili-
zarse bromuro de hidrógeno en la forma de ácido libre dentro
de la condición limitativa antes citada con respecto a
[Br⁻], para inhibir particularmente la inactivación de los
25 iones hierro por precipitación o para promover su reacción
regenerativa.

Pueden estar presentes compuestos orgánicos broma-
dos en el sistema de reacción del presente procedimiento,
supuestas las premisas de que generan ion bromo en el siste-
30 ma de reacción, antes de la reacción o durante la misma, me

1 diante por ejemplo, hidrólisis, y que el ion bromo así gene
rado no exceda de la concentración superior crítica especi-
ficada en el presente procedimiento. Incidentalmente, el
compuesto orgánico bromado propiamente dicho no toma parte
5 alguna en la reacción como tal.

Los bromuros de metales alcalinos o de metales al-
calinotérreos, como se ha citado, ocasionan la presencia de
tales cationes metálicos en el sistema de reacción del pre-
sente procedimiento, los cuales forman pares iónicos con el
10 ion bromo. En consecuencia, el ion bromo deja de actuar sus-
tancialmente como ion bromo efectivo que participa al menos
en la reacción de obtención del glicol a partir de la olefi-
na. Por esta razón, para la utilización efectiva de los bro-
muros de metales alcalinos o de los bromuros de metales al-
15 calinotérreos, o bien tales cationes metálicos se separan
del sistema antes de la reacción, o bien la presencia simul-
tánea de, por ejemplo, un ácido mineral conduce a la forma-
ción obligada de pares iónicos de los aniones de ácido mine-
ral distintos del ion bromo con los iones del metal, dejan-
20 do el ion bromo efectivo en el sistema a la concentración
deseada.

En cualquier caso, cualquier otro ion distinto de
los iones cobre, los iones hierro y el ion bromo es esen-
cialmente inerte con respecto a la reacción del presente
25 procedimiento como se ha dicho antes. Considerando este he-
cho, la fuente más preferida de ion bromo a emplear en esta
invención está constituida por bromuros de cobre, bromuros
de hierro y sales dobles y complejas de los mismos.

Asimismo, si durante la reacción se pierde el ion
30 bromo del sistema debido, por ejemplo, al avance de una

1 reacción secundaria, el bromuro de hidrógeno es el mejor
reactivo para suplementar el déficit.

Como resulta evidente a partir de las fórmulas de
reacción precedentes (X) e (Y), el ion bromo no participa
5 directamente en la reacción del presente procedimiento. Si
se considera este hecho por sí solo, la razón por la cual
la presencia de ion bromo efectivo promueve anormalmente la
reacción como se demuestra en los experimentos que se pre-
sentan más adelante (Ejemplo y Testigo) se hace difícil de
10 entender, particularmente porque la presencia de ion cloro
como un halógeno similar no produce ninguno de tales efec-
tos. Se supone, por tanto, que en el curso del progreso de
las reacciones (X) e (Y) puede haber una etapa en la cual
esencialmente el ion bromo participa directamente en la
15 reacción, pero esto no está todavía totalmente esclarecido.

De hecho es sorprendente, en todo caso, que la
reacción de oxidación de la olefina (reacción de formación
del glicol) con sal de cobre y/o sal de hierro en una solu-
ción acuosa de concentración de catalizador relativamente
20 baja de acuerdo con el presente procedimiento, es promovida
acusadamente por la presencia de ion bromo, efecto totalmen-
te diferente al de la presencia del ion cloro, que también
es un halógeno.

De los otros iones que pueden estar presentes si-
25 multáneamente en el sistema de reacción del presente proce-
dimiento, por ejemplo, los aniones tales como OH^- , I^- , S^-
y $(\text{COO})_2^-$ reducen o insolubilizan las sales de cobre y las
sales de hierro. La presencia de Cl^- no es perjudicial para
el presente procedimiento a no ser que dicho ion esté pre-
30 sente en gran cantidad, pero no da lugar a ventaja alguna.

1 Los iones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de
ben evitarse, dado que actúan inactivando el ion bromo efec
tivo, como se ha dicho antes. Sin embargo, aquellos otros
cationes y aniones podrían utilizarse ventajosamente para
5 ajustar el pH de la solución de reacción o para ajustar las
actividades de los reactivos. En ciertos casos, por consi -
guiente, puede ser deseable utilizar la cantidad adecuada -
mente controlada de tales fuentes de iones de tal modo que
se logre la presencia de dichos iones en las cantidades con
10 troladas.

En el sistema de reacción del presente procedimien
to, es posible que la concentración del ion bromo efectivo
varie durante la reacción con el progreso de la misma, o de
pendiendo de los tipos de iones presentes en el sistema de
15 reacción. Esta afirmación es aplicable también a las sales
de cobre y/o a las sales de hierro empleadas. (Por ejemplo,
dichas sales pueden formar los compuestos insolubles FeO ,
 Fe_2O_3 , $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, o productos secundarios tales como
bromo molecular, bromuro de alcoholeno o bromuro de alcohil-
20 lo, o pueden producir efecto de ion común).

Por esta razón, es deseable en la realización de
la presente invención que los tipos y cantidades de sal de
cobre y/o sal de hierro, la fuente de ion bromo y otros adi
tivos, en caso de utilizarse, deben seleccionarse de tal mo
25 do que se mantenga la capacidad promotora de la reacción de
los iones cobre, los iones hierro y los iones bromo por en
cima de un cierto nivel constante durante la reacción. Los
compuestos preferidos como sal de cobre y/o sal de hierro y
fuente de ion bromo en común son bromuro cuproso, bromuro
30 cúprico, $\text{CuBr} \cdot 2\text{CuBr}_2$, bromuro ferroso y bromuro férrico.

1 El tipo de olefina a emplear en el presente pro-
cedimiento no es crítico, pero preferiblemente se utilizan
las olefinas que tienen 2 a 4 átomos de carbono, particular-
mente 2 a 3 átomos de carbono (etileno y propileno). En ge-
5 neral, con el aumento en el número de carbonos de la olefi-
na, aumenta también el rendimiento de compuesto de carboni-
lo como producto secundario.

El oxígeno molecular a emplear en esta invención
puede ser exactamente oxígeno molecular, aire, o cualquier
10 materia gaseosa obtenida por dilución de las anteriores con
un gas inerte. Como se deduce también de la fórmula de reac-
ción (X) dada, la reacción de oxidación de la olefina propia-
mente dicha no requiere esencialmente cantidad alguna de oxí-
geno molecular. Por tanto, no siempre es necesaria la presen-
15 cia simultánea de oxígeno molecular con la olefina. También,
como se deduce de la fórmula de reacción (Y), la reacción de
regeneración de los iones cobre y/o de los iones hierro es
esencialmente independiente de la reacción de oxidación de
la olefina. De acuerdo con ello, en este punto es también
20 innecesaria la presencia concurrente constante de oxígeno
molecular con la olefina, y es permisible adoptar una reac-
ción en dos etapas, esto es, por ejemplo la olefina puede
oxidarse aisladamente por un mecanismo catalítico mediante
la acción de un catalizador, y después de ello se regeneran
25 los iones cobre y/o los iones hierro. Por lo demás, si se ha-
ce que la olefina y el oxígeno molecular estén presentes si-
multáneamente, el oxígeno molecular y/o la olefina se dilu-
yen preferiblemente con un gas inerte.

El agua a emplear en el presente procedimiento se
30 comporta como el medio de reacción y al propio tiempo como

1 uno de los reactivos. El pH preferido del medio de reac -
ción es 7 - 0, particularmente 5 - 0,5, inter alia, 4 - 1.
Asimismo, el glicol como producto de la reacción y los de-
rivados del mismo producidos por reacciones secundarias
5 pueden utilizarse junto con el agua. Con el fin de mejorar
la solubilidad de la sal de cobre y/o la sal de hierro así
como para activar el ion bromo, se puede añadir un ácido
tal como H_2SO_4 , HNO_3 , HCl ó CH_3COOH , o una sal del mismo,
al sistema de reacción dentro de las condiciones críticas
10 especificadas en esta memoria descriptiva. Análogamente, se
pueden añadir diversos líquidos orgánicos, agente solubili-
zador, agente tensioactivo, y similares, en cantidades ade-
cuadas para ajustar las solubilidades de los reactivos, del
producto de reacción y de los productos secundarios en el
15 sistema de reacción. Sin embargo, el presente procedimiento
no requiere esencialmente ninguno de tales aditivos a excep-
ción de los reactivos. La presencia de una cantidad excesi-
va de un ácido orgánico (por ejemplo, ácido acético o ácido
propiónico) en el sistema de reacción es perjudicial, debi-
do a que el glicol formado tiende a formar un éster de di -
20 cho ácido. Con objeto de promover la regeneración oxidante
de los iones cobre y/o los iones hierro, si es necesario se
pueden emplear agentes oxidantes tales como ácido nítrico,
un ácido perhalogenado, halógeno molecular, peróxido de hi-
25 drógeno u ozono, simultáneamente con el oxígeno molecular,
o bien se puede emplear la oxidación electrolítica.

Sin embargo, normalmente la reacción de esta in -
vención no requiere ninguno de tales agentes oxidantes apar-
te del oxígeno molecular, y el uso simultáneo de tal agente
oxidante puede no conducir necesariamente a un progreso más
30

1 ventajoso de la reacción de acuerdo con el presente procedimiento.

La reacción de la invención puede llevarse a cabo en la atmósfera de un gas inerte que no participe directamente en la reacción, tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Hidrocarburos tales como metano, etano y análogos pueden estar presentes concurrentemente en la atmósfera.

La reacción progresa a la presión atmosférica, pero con el fin de activar su progreso es deseable emplear una presión elevada. La presión de reacción no es crítica, pero para fines prácticos se emplea la presión total de 5 - 200 kg/cm², preferiblemente 10 - 60 kg/cm², una presión parcial de olefina de 1 - 50 kg/cm², y una presión parcial de oxígeno de 1 - 10 kg/cm². El progreso de la reacción es proporcional a las presiones parciales de olefina y oxígeno en un cierto grado, pero en la práctica no son necesariamente ventajosas las presiones parciales más altas.

La temperatura de reacción puede estar comprendida entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 140 y 180°C, cuando el medio acuoso de la invención contiene como cationes cobre, o iones cobre e iones hierro. Preferiblemente estará comprendida entre 120 y 180°C cuando el medio contiene iones hierro como cationes. Con el aumento en la temperatura de reacción, la reacción progresa a mayor velocidad, pero a temperaturas excesivamente altas existe tendencia a que se produzcan la reacción o reacciones secundarias del producto, disminuyendo el rendimiento de glicol.

Asimismo, cuando la reacción del presente procedimiento se lleva a la práctica por el procedimiento en dos

1 etapas arriba descrito, la reacción regenerativa de los io-
nes cobre y/o los iones hierro no requiere ninguna de tales
temperaturas particularmente altas. Por consiguiente, se
puede emplear una temperatura opcional por encima de la tem-
5 peratura ambiente.

Adicionalmente, se encuentra con la presente in-
vención la ventaja práctica de que, controlando la relación
de concentraciones entre los iones cobre y/o los iones hie-
rro y el ion bromo dentro de los intervalos especificados,
10 puede reducirse notablemente como efecto secundario la co-
rrosión del reactor. Este efecto es particularmente visible
cuando se utilizan iones hierro solamente o junto con iones
cobre.

A continuación se expondrá la invención más espe-
15 cíficamente con referencia a los Ejemplos de operación, en
los cuales $[\quad]$ denota la concentración (átomos-gramo/
litro), a no ser que se especifique otra cosa, y las presio-
nes parciales de etileno y oxígeno se expresan en unidades
de kg/cm^2 . La determinación de etilenglicol se realizó por
20 cromatografía de gases (solución acuosa) y oxidación con
ácido periódico. La determinación de otros compuestos se
realizó principalmente por cromatografía de gases, y en ca-
so necesario se emplearon concurrentemente métodos de análi-
sis químico.

25 Ejemplos 1-3 y Testigos 1-4

Se prepararon soluciones acuosas mixtas de CuBr_2
y CuBr de diversas concentraciones tal como se especifican
en la Tabla 1, y se puso en un autoclave una cantidad fija
predeterminada de cada una de las soluciones; el autoclave
30 estaba provisto de un agitador, y se calentó con su conteni-

1 do a 140°C. Después del suministro subsiguiente de etileno
 a una presión de 10 kg/cm², se cerró herméticamente el auto-
 clave, y se hizo reaccionar su contenido durante un período
 de tiempo predeterminado, con agitación. La velocidad de
 5 formación de etileno en cada operación fue como se muestra
 en la Tabla 1.

Tabla 1

10	Composición del líquido de reacción				Resultados de la reacción	
	Concentración de CuBr ₂ (moles/litro)	Concentración de CuBr (moles/litro)	[Cu ⁺⁺] / [Cu ⁺] (relación de iones -g)	[Br ⁻] / [Cu ⁺] (relación de iones -g)	Velocidad de producción de EG (moles/l.h)	
15	Ejemplo 1	0,80	0,20	8,0/2,0	1,80	0,22
	" 2	0,80	0,10	8,9/1,1	1,89	0,53
	" 3	0,80	0,05	9,4/0,6	1,94	0,65
	Testigo 1	0,80	0,80	5,0/5,0	1,50	0,14
	" 2	0,80	0,50	6,2/3,8	1,62	0,14
20	" 3	0,80	0,40	6,7/3,3	1,67	0,14
	" 4	0,80	0,30	7,3/2,7	1,73	0,17

Ejemplos 4-12 y Testigos 5-10

25 Un autoclave con revestimiento interior de titanio equipado con un agitador rotatorio de gran velocidad, tubo de entrada de gas y tubo de salida de gas, se cargó con una solución acuosa de CuBr₂, CuBr, y HBr a diversas concentraciones, calentada a 160°C, y a través de la cual se hizo
 30 pasar una mezcla gaseosa a presión constituida por etileno-

1 -oxígeno-nitrógeno (presión parcial de etileno = 8,9 kg/cm²,
presión parcial de oxígeno = 3,8 kg/cm²), y se hizo reac -
cionar con agitación enérgica.

Los productos secundarios de punto de ebullición
5 bajo formados durante la reacción se separaron por destila-
ción del sistema en la medida en que fueron arrastrados por
el flujo gaseoso de salida, siendo retenidos por un separa-
dor de temperatura baja. Otros productos se devolvieron co-
mo reflujos al interior del sistema por la acción de un con-
10 densador provisto a la salida del gas a fin de impedir su
escape del sistema.

Ocasionalmente, se muestreó el contenido del auto-
clave y se analizó su composición. Aproximadamente al cabo
de 20 minutos después del comienzo de la reacción, la compo-
15 sición de los reactivos en el sistema de reacción se hizo es-
tacionaria. Las composiciones de los líquidos de reacción en
dicho momento y los resultados de la reacción fueron como se
muestra en la Tabla 2.

En los ejemplos Testigo en que $\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cu}^+]}$
20 era mayor que 2,0, se suministró intermitentemente HBr al
sistema de reacción para mantener el alto valor de $\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cu}^+]}$,
siendo la concentración de HBr dada en la Tabla 2
el valor medio.

25

30

Tabla 2

	Composición del líquido de reacción					Resultados de la reacción Etilénico (EG)		Observaciones
	[Cu ^t]	[Cu ⁺⁺]	[Cu ⁺]	[Br ⁻]	[Br ⁻]/[Cu ^t]	Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
Testigo 5	0,215	0,210	0,005	0,424	1,972	0,302	78,9	La velocidad de producción de EG fue demasiado baja para fines prácticos
Ejemplo 4	0,658	0,650	0,047	1,280	1,945	1,250	78,3	
" 5	0,799	0,700	0,098	1,498	1,875	1,122	87,8	
" 6	0,985	0,826	0,158	1,812	1,840	1,842	81,3	
" 7	0,963	0,877	0,086	1,846	1,917	1,808	80,9	
" 8	1,165	0,972	0,193	2,137	1,834	2,492	79,6	
" 9	1,373	1,123	0,248	2,490	1,814	2,889	75,9	
" 10	1,452	1,102	0,350	2,559	1,792	3,129	73,1	
" 11	1,691	1,514	0,180	3,205	1,895	2,789	70,1	
" 12	1,735	1,513	0,212	3,306	1,902	3,026	70,5	
Testigo 6	1,319	HBr libre	0,579	3,218	2,439	2,410	38,5	Se observó en todos los casos la formación de gran cantidad de dibromuro de etileno.
" 7	1,459	HBr "	0,270	3,188	2,185	2,896	48,0	
" 8	1,475	HBr "	0,150	3,099	2,101	2,838	51,5	El rendimiento de EG fue demasiado bajo para fines prácticos.
" 9	1,606	HBr "	0,103	3,315	2,064	2,976	55,2	
" 10	2,532	2,202	0,330	4,738	1,871	2,255	41,0	

* En la operación marcada con *, se añadió HBr en lugar de CuBr.

Tabla 2

		Composición del líquido de reacción				
		[Cu ^t]	[Cu ⁺⁺]	[Cu ⁺]	[Br ⁻]	[Br ⁻]/ [Cu ^t]
Testigo	5	<u>0,215</u>	0,210	0,005	0,424	1,972
Ejemplo	4	0,658	0,650	0,047	1,280	1,945
"	5	0,799	0,700	0,098	1,498	1,875
"	6	0,985	0,826	0,158	1,812	1,840
"	7	0,963	0,877	0,086	1,846	1,917
"	8	1,165	0,972	0,193	2,137	1,834
"	9	1,373	1,123	0,248	2,490	1,814
"	10	1,452	1,102	0,350	2,559	1,792
"	11	1,691	1,514	0,180	3,205	1,895
"	12	1,735	1,513	0,212	3,306	1,902
Testigo	6	1,319	(*) HBr libre	0,579	3,218	<u>2,439</u>
"	7	1,459	HBr "	0,270	3,188	<u>2,185</u>
"	8	1,475	HBr "	0,150	3,099	<u>2,101</u>
"	9	1,606	HBr "	0,103	3,315	<u>2,064</u>
"	10	<u>2,532</u>	2,202	0,330	4,738	1,871

En la operación marcada con *, se añadió HBr en lugar de CuBr.

Tipo de reacción		Resultados de la reacción		Observaciones	
		Etilenglicol (EG)			
	$[\text{Br}^-]$	$[\text{Br}^-]/[\text{Cu}^{2+}]$	Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
7			<u>0,302</u>	78,9	La velocidad de producción de EG fue demasiado baja para fines prácticos
	0,424	1,972			
	1,280	1,945	1,250	78,3	
	1,498	1,875	1,922	87,8	
	1,812	1,840	1,842	81,3	
	1,846	1,917	1,808	80,9	
	2,137	1,834	2,492	79,6	
	2,490	1,814	2,889	75,9	
	2,559	1,792	3,129	73,1	
	3,205	1,895	2,789	70,1	
	3,306	1,902	3,026	70,5	
	3,218	<u>2,439</u>	2,410	<u>38,5</u>	Se observó en todos los casos la formación de gran cantidad de dibromuro de etileno. El rendimiento de EG fue demasiado bajo para fines prácticos.
	3,188	<u>2,185</u>	2,896	<u>48,0</u>	
	3,099	<u>2,101</u>	2,838	<u>51,5</u>	
	3,315	<u>2,064</u>	2,976	<u>55,2</u>	
	4,738	1,871	2,255	<u>41,0</u>	

* , se añadió HBr en lu

1 Ejemplos 13-20 y Testigo 11

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4-12 se cargó con bromuro de cobre (CuBr_2 , CuBr) de diversas concentraciones, y se calentó desde el exterior. Se introdujo en el reactor un gas mixto etileno-oxígeno a diversas relaciones de mezcla, a una presión elevada para efectuar la reacción, con agitación enérgica, análogamente a los Ejemplos 4-12.

Las condiciones de reacción y los resultados de la misma fueron los que se indican en la Tabla 3.

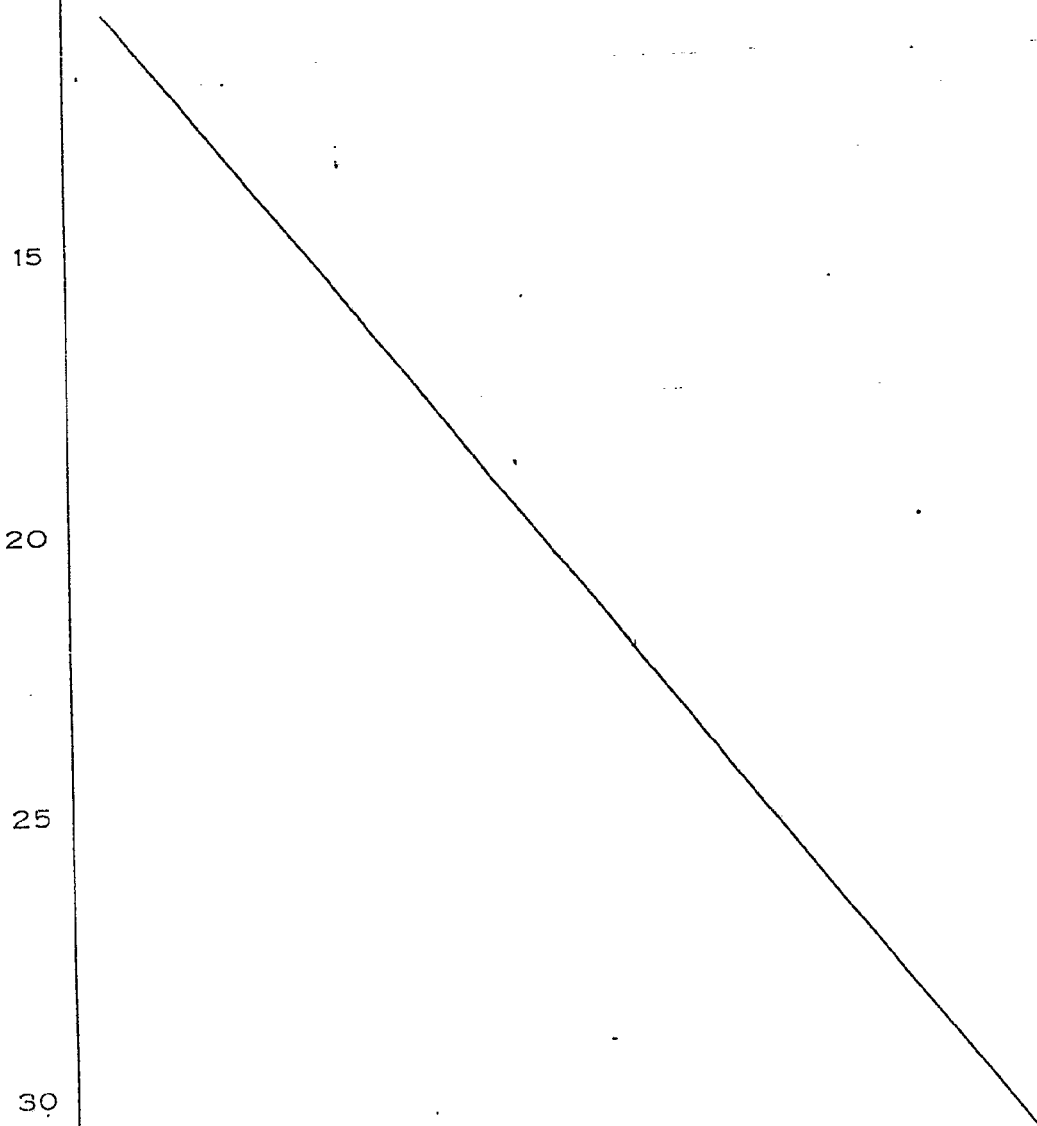


Tabla 3

	Condiciones de reacción				Resultados de la reacción		
	Composición del líquido de reacción		Presión de reacción (presión parcial)	Temperatura de reacción	Etilenglicol		
	$[Cu^t]$	$[Br^-]$			($g.c.$)	Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)
			PC_{2H_4}, Po_2 (kg/cm^2)				
Testigo 11	0,991	1,708	1,724	9,2,	3,9	0,844	63,2
Ejemplo 13	1,010	1,941	1,922	7,8,	3,3	3,285	70,4
"	1,075	1,995	1,855	0,9,	0,9	1,088	74,5
"	1,084	2,057	1,898	1,1,	3,7	1,504	80,7
"	1,051	1,919	1,826	3,8,	1,0	1,750	77,6
"	1,005	1,775	1,766	3,6,	3,6	1,905	79,5
"	0,923	1,685	1,826	10,3,	5,6	3,064	83,6
"	1,070	1,920	1,794	19,7,	3,6	2,703	82,8
"	0,898	1,681	1,871	28,4,	3,6	1,905	79,5

1

5

10

15

20

25

30

Tabla 3

		Condiciones de reacción			
		Composición del líquido de reacción		Presión de reacción (presión parcial)	
		$[Cu^{+}]$	$[Br^{-}]$	$[Br^{-}]/[Cu^{+}]$	PC_{2H_4}, P_{O_2} (kg/cm ²)
10	Testigo 11	0,991	1,708	<u>1,724</u>	9,2, 3,9
	Ejemplo 13	1,010	1,941	1,922	7,8, 3,3
	" 14	1,075	1,995	1,855	0,9, 0,9
	" 15	1,084	2,057	1,898	1,1, 3,7
	" 16	1,051	1,919	1,826	3,8, 1,0
15	" 17	1,005	1,775	1,766	3,6, 3,6
	" 18	0,923	1,685	1,826	10,3, 5,6
	" 19	1,070	1,920	1,794	19,7, 3,6
	" 20	0,898	1,681	1,871	28,4, 3,6

20

25

30

Tabla 3

Condiciones de reacción			Resultados de la reacción		
No.	Presión de reacción (presión parcial)		Temperatura de reacción (°C.)	Etilenglicol	
	PC_2H_4	PO_2 (kg/cm ²)		Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)
24	9,2,	3,9	140	0,844	63,2
22	7,8,	3,3	180	3,285	70,4
55	0,9,	0,9	160	1,088	74,5
38	1,1,	3,7	160	1,604	80,7
26	3,8,	1,0	160	1,750	77,6
56	3,6,	3,6	160	1,905	79,5
26	10,3,	5,6	160	3,064	83,6
34	19,7,	3,6	160	2,703	82,8
71	28,4,	3,6	160	1,905	79,5

1 Testigos 12-14

Se cargó un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4-12 con una solución acuosa de CuCl_2 de la concentración indicada en la Tabla 4, y se calentó a 160°C . Se hizo pasar luego a través del reactor una mezcla gaseosa de etileno y aire (presión parcial de etileno, 16 kg/cm^2 ; presión parcial de oxígeno, 2 kg/cm^2), y se llevó a cabo la reacción durante una hora con agitación enérgica. Los resultados de la reacción fueron los indicados en la Tabla 4.

10 Incidentalmente, la composición de los reactivos en el sistema se mantuvo sustancialmente constante a lo largo de la reacción.

Tabla 4

15	Condiciones y resultados de la reacción	Operación N°	Testigo 12	Testigo 13	Testigo 14
	Concentración de la solución acuosa de CuCl_2 (moles/l.)		1,0	2,0	3,0
20	Conversión del etileno (% en moles)		0,64	0,98	1,59
	Etilenglicol formado (moles/l.)		0,050	0,046*	0,052
25	Rendimiento de etilenglicol (% en moles)		78,1	46,9	32,7

30 Nota: En la operación marcada con *, además del etilenglicol se formaron 0,004 moles/litro de etilen-clorhidrina y 0,038 moles/litro de dibromuro de etileno.

1 Del examen de los resultados que se muestran en las Tablas 2, 3 y 4, puede deducirse que, en comparación con el empleo de cloro como halógeno, el bromo produce una cantidad de etilenglicol de 10 a 60 veces mayor.

5 Ejemplo 21

Se introdujo una solución acuosa de FeBr_3 de concentración 1,14 moles/litro en el mismo autoclave utilizado en los Ejemplos 1-3, y se calentó a 140°C . Se alimentó después el autoclave etileno a una presión de 30 kg/cm^2 , se cerró herméticamente y se hizo reaccionar con agitación.

10 Al cabo de una hora de reacción, se analizó la solución acuosa contenida en el autoclave, lo que reveló que los iones hierro trivalentes existentes en el líquido se habían consumido completamente, y se había formado la cantidad correspondiente de producto de oxidación del etileno, constituido principalmente por etilenglicol.

En este Ejemplo, la velocidad de oxidación del etileno por los iones hierro era acusadamente mayor que la alcanzada con los iones cobre.

20 Ejemplos 25-26 y Testigo 15

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4-12 se cargó con una solución acuosa de bromuro de hierro (FeBr_3 y FeBr_2) de diversas concentraciones, o con bromuro de hidrógeno (HBr), y se calentó externamente a 160°C . Se hizo pasar a través del reactor una mezcla gaseosa a presión constituida por etileno-oxígeno-nitrógeno (presión parcial de etileno, $8,9 \text{ kg/cm}^2$, presión parcial de oxígeno, $3,8 \text{ kg/cm}^2$), en exceso, y se dejó que tuviese lugar la reacción con agitación enérgica.

30 Los productos secundarios de punto de ebullición

1 bajo (principalmente trazas de dióxido de carbono y una pe-
queña cantidad de acetaldehído) formados durante la reac -
ción se separaron por destilación del sistema, en el que sa
lieron acompañados por el gas efluente, siendo retenidos.
5 por un separador de temperatura baja o medios análogos. Los
restantes productos, en cambio, se hicieron volver como re-
flujo al sistema por medio de un condensador provisto en la
salida del gas.

El contenido del autoclave se extrajo intermiten-
10 temente y se analizó. La reacción alcanzó un estado estacio-
nario con gran rapidez, una vez iniciada la misma. Las com-
posiciones de los líquidos de reacción determinadas en dicho
estado, y los resultados de la reacción, fueron como se in-
dica en la Tabla 5.

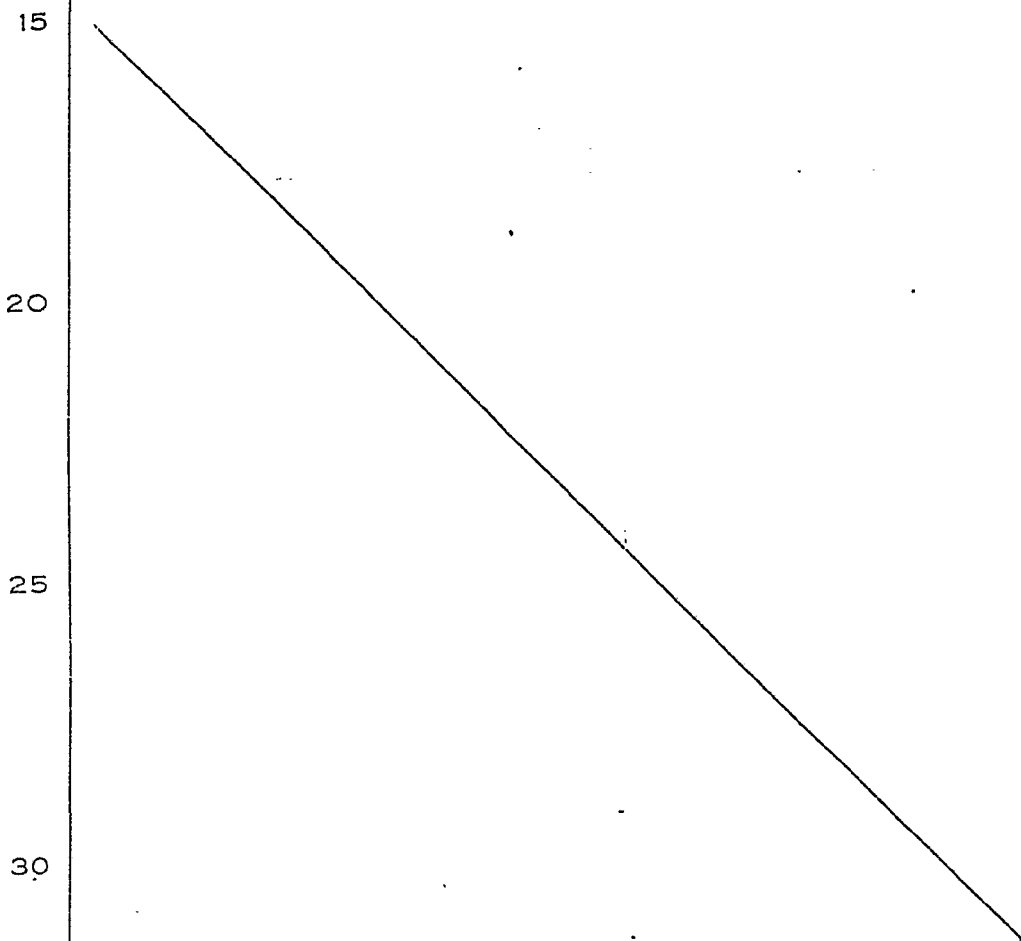


Tabla 5

	Composición del líquido de reacción				Resultados de la reacción	Observaciones
	$[Fe^t]$	$[Fe^{+++}]$	$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$		
Testigo 15	<u>0,200</u>	0,020	0,181	0,599	2,995	$[Br^-] / [Fe^t]$ 0,059 56,2
Ejemplo 22	0,383	0,028	0,355	1,095	2,859	80,3
" 23	0,503	0,016	0,487	1,920	$3,0+0,411/[Fe^t]$	75,3
" 24	0,527	0,028	0,499	2,020	$3,0+0,439/[Fe^t]$	53,9
" 25	0,652	0,052	0,600	1,813	2,781	77,6
" 26	0,822	0,048	0,744	2,031	2,471	68,8

Temperatura de reacción, 1400C.
Presión de reacción, 9,2, PC₂H₄, Po₂ 3,9

Tabla 5

		Composición del líquido de reacción				
		$[Fe^+]$	$[Fe^{+++}]$	$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$	
Testigo 15		<u>0,200</u>	0,020	0,181	0,599	
Ejemplo 22		0,383	0,028	0,355	1,095	
"	23	0,503	0,016	0,487	1,920	3,04
"	24	0,527	0,028	0,499	2,020	3,04
"	25	0,652	0,052	0,600	1,813	
"	26	0,822	0,048	0,744	2,031	

Tabla 5

Líquido de reacción		Resultados de la reacción			Observaciones
$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$	$\frac{[Br^-]}{[Fe^t]}$	Etilenglicol		
			Velocidad de reacción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
0,181	0,599	2,995	0,059	56,2	
0,355	1,095	2,859	1,299	80,3	
0,487	1,920	$3,04 + 0,411/[Fe^t]$	1,318	75,3	Temperatura de reacción, 140°C.
0,499	2,020	$3,04 + 0,439/[Fe^t]$	0,462	53,9	Presión de reacción,
0,600	1,813	2,781	1,750	77,6	PC_2H_4 9,2,
0,744	2,031	2,471	2,001	68,8	PO_2 3,9

1 Testigos 16-18

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 22-26 se cargó con una solución acuosa de FeCl_3 a diversas concentraciones como se indica en la Tabla 6, y se calentó externamente a 160°C . Se hizo pasar a través del reactor una mezcla gaseosa etileno-aire (presión parcial de etileno, 16 kg/cm^2 , presión parcial de oxígeno, 2 kg/cm^2) y se dejó que tuviese lugar la reacción durante 2 horas con agitación energética. La composición de los reactivos en el sistema de reacción se mantuvo sustancialmente constante durante todo el período de reacción. Los resultados de la reacción fueron como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6

15	Condiciones de reacción, y resultados	Operación	Testigo 16	Testigo 17	Testigo 18
	Concentración de FeCl_3 en la solución acuosa (moles/l)		1,0	2,0	5,0
20	Conversión del etileno (% en moles)		-	-	0,57
	Etilenglicol formado (moles/l.)		0,012	0,019	0,021
25	Rendimiento de etilenglicol (% en moles)		Aprox. 70	-	18,6

30

1 Ejemplos 27-34 y Testigo 19

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4-12 se cargó con una solución acuosa mixta de bromuro de cobre y bromuro de hierro a diversas concentraciones, y se calentó externamente a 160°C. Se hizo pasar a través del reactor una mezcla gaseosa a presión de etileno-oxígeno-nitrógeno (presión parcial de etileno, 8,9 kg/cm², presión parcial de oxígeno, 3,8 kg/cm²), y se dejó que transcurriese la reacción de la manera similar a los Ejemplos 4-12.

10 Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 7.

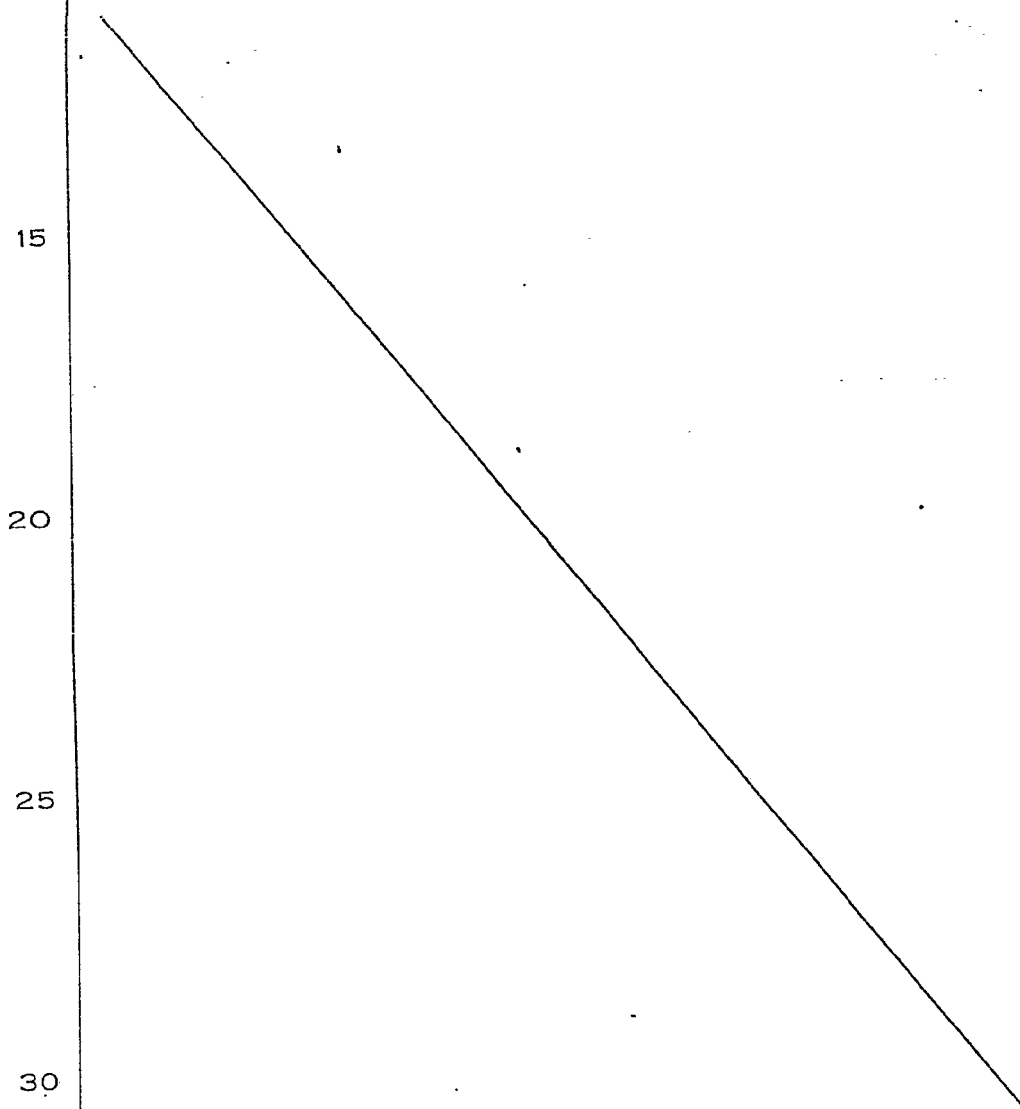


Tabla 7

	Composición del líquido de reacción			Resultados de la reacción		Observaciones
	[Cu ^t]	[Fe ^t]	[Br ⁻]	Etilenglicol	Velocidad de Producción (moles/l.h.)	
Ejemplo 27	0,097	0,047	0,310	8,13	0,636	[Cu solo 0,151 [81,5]
" 28	0,101	0,244	0,729	85,1	1,827	[Fe " 0,008 [-]
" 29	0,201	0,135	0,683	86,2	1,548	[Cu solo 0,151 [81,5]
" 30	0,201	0,406	1,252	82,5	2,659	[Fe " 0,270 [60,1]
" 31	0,202	0,555	1,622	77,6	3,254	[Cu solo 0,302 [78,7]
" 32	0,302	0,301	1,326	91,4	2,075	[Fe " 0,039 [-]
" 33	0,493	0,229	1,444	82,6	2,421	[Cu solo 0,302 [78,9]
" 34	0,900	0,205	2,210	74,1	2,362	[Fe " 0,999 [80,3]
Testigo 19	2,236	1,386	7,200	32,1	2,106	[Cu solo 0,302 [78,7]

(Δ): Los valores numéricos entre paréntesis denotan

$$\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cu}^t] + [\text{Fe}^t]}$$

Tabla 7

		Composición del líquido de reacción			
		$[Cu^+]$	$[Fe^+]$	$[Br^-]$	(Δ)
Ejemplo	27	0,097	0,047	0,310	(2,153)
"	28	0,101	0,244	0,729	(2,113)
"	29	0,201	0,135	0,683	(2,033)
"	30	0,201	0,406	1,252	(2,063)
"	31	0,202	0,555	1,622	(2,143)
"	32	0,302	0,301	1,326	(2,199)
"	33	0,493	0,229	1,444	(2,322)
"	34	0,900	0,205	2,210	(2,000)
Testigo	19	2,236	1,386	7,200	(1,988)

(Δ): Los valores numéricos entre paréntesis denotan

$$[Br^-] / \{ [Cu^+] + [Fe^+] \}$$

Tabla 7

líquido de reacción	Resultados de la reacción		Observaciones
[Br ⁻] (Δ)	Etilenglicol		Resultados de las reacciones en condiciones idénticas excepto que se utilizaron exclusivamente bromuro de cobre o bromuro de hierro. (Velocidad de producción de etilenglicol y Rendimiento)
	Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
0,310 (2,153)	0,636	8,13	Cu solo 0,151 [81,5] Fe " 0,008 [-]
0,729 (2,113)	1,827	85,1	Cu solo 0,151 [81,5] Fe " 0,270 [60,1]
0,683 (2,033)	1,548	86,2	Cu solo 0,302 [78,7] Fe " 0,039 [-]
1,252 (2,063)	2,659	82,5	Cu solo 0,302 [78,9] Fe " 0,999 [80,3]
1,622 (2,143)	3,254	77,6	Cu solo 0,302 [78,7] Fe " 1,520 [75,0]
1,326 (2,199)	2,075	91,4	Cu solo 0,420 [79,6] Fe " 0,222 [67,2]
1,444 (2,322)	2,421	82,6	Cu solo 0,780 [83,7] Fe " 0,101 [63,7]
2,210 (2,000)	2,362	74,1	Cu solo 1,874 [80,0] Fe " 0,060 [-]
7,200 (1,988)	2,106	32,1	

Los paréntesis denotan

7}

1 Ejemplos 35 a 36

Estos Ejemplos muestran los experimentos en los que el sistema de reacción contiene, como iones distintos de los iones cobre y del ion bromo, iones de metal alcali -
5 no.

Se añadió NaBr (1,003 moles/litro) a la solución de reacción utilizada en el Ejemplo 9, y LiBr (0,980 moles/litro) al líquido de reacción del Ejemplo 26, cada uno de ellos en la concentración especificada entre paréntesis, y
10 se hicieron reaccionar en el reactor conforme a un método similar a los empleados en los Ejemplos 4-12. La velocidad de producción de etilenglicol fue, respectivamente, 2,777 moles/litro.hora y 2,046 moles/litro.hora. Los resultados demuestran, por consiguiente, que la presencia de tales iones
15 de metales alcalinos y de los iones bromo opuestos como pares iónicos en la solución no produce sustancialmente efecto alguno sobre la formación de etilenglicol.

Puede observarse, sin embargo, que en las operaciones el rendimiento de etilenglicol era algo menor que en el
20 caso en que no se añadió ninguno de tales pares iónicos, a saber, respectivamente, 67,4% y 59,5%.

Ejemplos 37-40 y Testigos 20-21

Estos Ejemplos muestran los experimentos en los que el sistema de reacción contiene otros aniones distintos
25 del ion bromo que son capaces de solubilizar el cobre.

Una solución acuosa mixta que contenía, a diversas concentraciones, CuBr_2 , CuBr y CuSO_4 , $\text{Cu}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$ ó CuCl_2 , se vertió en un reactor similar al utilizado en los Ejemplos 4-12, y se hizo reaccionar con una mezcla
30 gaseosa etileno-oxígeno-nitrógeno por el método empleado en

1 los Ejemplos 4-12.

Las composiciones de los líquidos de reacción en el estado estacionario de la reacción, y los resultados alcanzados, fueron como se muestra en la Tabla 8.

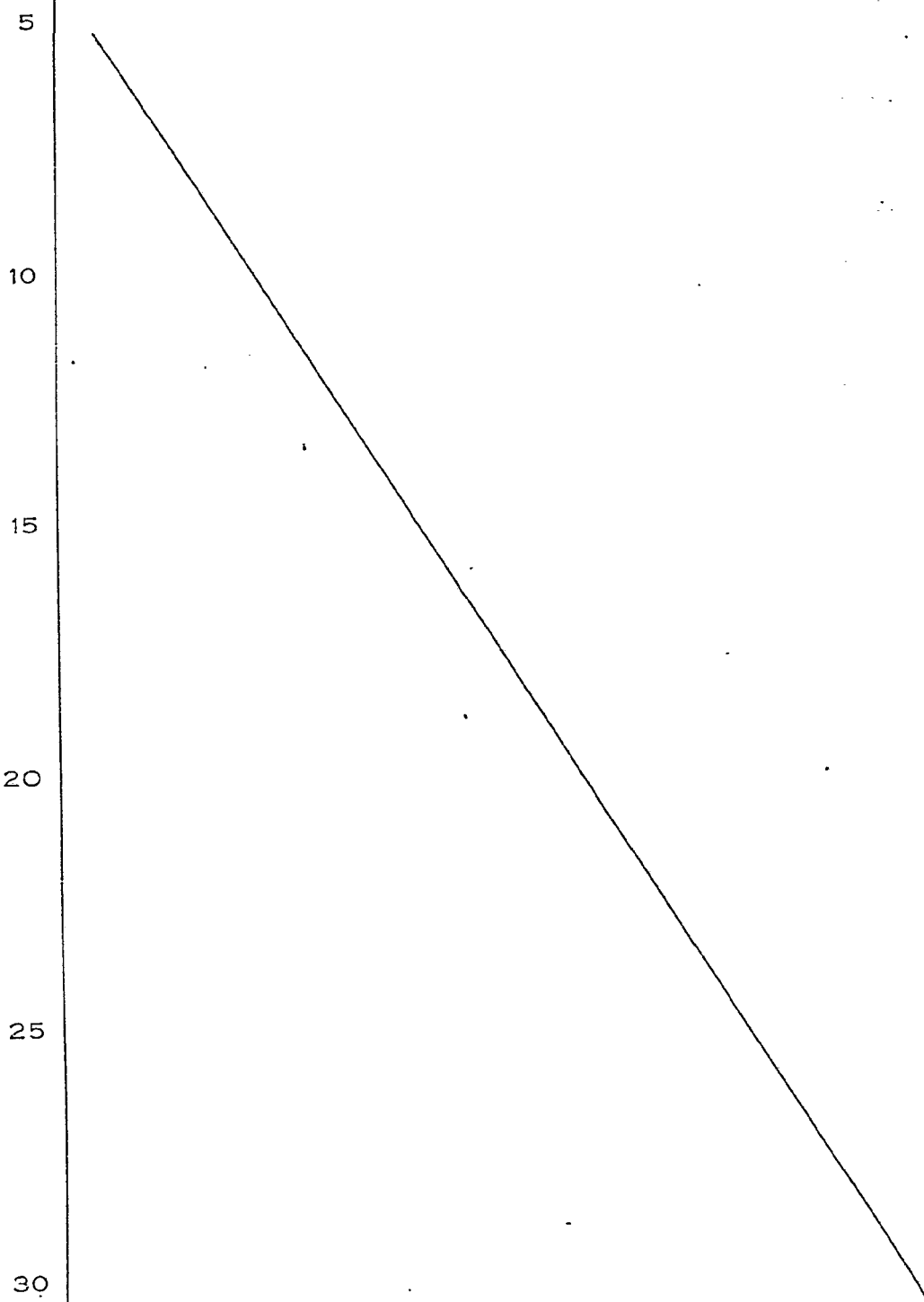


Tabla 8

Composición del líquido de reacción							
	$[Cu^t]$	$[Cu^{++}]$	$[Cu^+]$	$[Br^-]$	Tipo y concentración de otros aniones efectivos, $[A^t] - [Br^-]$ (equivalentes iónicos $cos-g/l.$)	$[Br^-]/[Cu^t]$	$[A^t]/[Cu^t]$
Ejemplo 37	1,282	1,137	0,145	1,676	$SO_4^{=}$, 0,816	1,307	1,944
" 38	1,668	1,579	0,089	1,735	$SO_4^{=}$, 1,590	1,040	1,993
" 39	1,155	-	-	1,449	$SO_3^{=}$, 0,850	1,255	1,990
" 40	1,070	"	-	1,648	Cl^- , 0,485	1,540	1,993
Testigo 20	1,363	1,310	0,053	0,888	$SO_4^{=}$, 1,891	0,652	2,039
" 21	<u>2,787</u>	2,699	0,088	1,751	$SO_4^{=}$, 3,800	<u>0,628</u>	1,992

20

25

30

Tabla 8

		Composición del líquido de reacción			
		$[Cu^+]$	$[Cu^{++}]$	$[Cu^+]$	$[Br^-]$
Ejemplo	37	1,282	1,137	0,145	1,676
"	38	1,668	1,579	0,089	1,735
"	39	1,155	-	-	1,449
"	40	1,070	"	-	1,648
Testigo	20	1,363	1,310	0,053	0,888
"	21	<u>2,787</u>	2,699	0,088	1,751

Tabla 8

Estado de reacción				
$[Cu^{+}]$	$[Br^{-}]$	Tipo y concentración de otros aniones efectivos, $[A^{t}] - [Br^{-}]$ (equivalentes iónicos-g/l.)	$[Br^{-}] / [Cu^{+}]$	$[A^{t}] / [Cu^{+}]$
0,145	1,676	$SO_4^{=}$, 0,816	1,307	1,944
0,089	1,735	$SO_4^{=}$, 1,590	1,040	1,993
-	1,449	$BO_3^{=}$, 0,850	1,255	1,990
-	1,648	Cl^{-} , 0,485	1,540	1,993
0,053	0,888	$SO_4^{=}$, 1,891	<u>0,652</u>	<u>2,039</u>
0,088	1,751	$SO_4^{=}$, 3,800	<u>0,628</u>	1,992

Tabla 8 (continuación)

Resultados de la reacción	Etilénglico		Observaciones
	Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
Ejemplo 37	1,823	85	Tanto la velocidad de producción como el rendimiento fueron mejores que los resultados de la operación en que $\text{[Br}^-] = \text{[A}^+] = 1,690$, $\text{[Br}^-] / \text{[Cu}^+] = 1,900$; se alcanzaron: Velocidad de Producción, 1,750 moles/l.h., Rendimiento, 81,3% en moles La indicación " " " significa que no se realizó ninguna determinación
" 38	2,385	86,0	
" 39	1,791	82,3	
" 40	2,102	76,9	
Testigo 20	0,754	85,0	" "
" 21	1,204	86,5	" "

1

5

10

15

20

25

30

Tabla 8 (continuación)

Resultados de la reacción			
Etilenglicol			
		Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)
Ejemplo	37	1,823	85
"	38	2,385	86,0
"	39	1,791	82,3
"	40	2,102	76,9
Testigo	20	0,754	85,0
"	21	1,204	86,5

(continuación)

reacción		Observaciones
índice	Rendimiento (% en moles)	
	85 86,0	Tanto la velocidad de producción como el rendimiento fueron mejores que los resultados de la operación en que $[Br^-] = [A^t] = 1,690$, $[Br^-] / [Cu^t] = 1,930$; se alcanzaron: Velocidad de Producción, 1,750 moles/l.h., Rendimiento, 81,3% en moles
	82,3 76,9	La indicación "___" significa que no se realizó ninguna determinación " " " " " "
	85,0 86,5	

1 Ejemplos 41-43 y Testigo 22

Estos Ejemplos muestran los experimentos en que el sistema de reacción contiene los otros aniones distintos del ion bromo que son capaces de solubilizar el hierro.

5 Se disolvió óxido de hierro (Fe_2O_3) en bromuro de hidrógeno (HBr) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) y/o ácido acético (CH_3COOH) y se preparó en forma de soluciones acuosas de diversas concentraciones. Cada una de las soluciones se hizo reaccionar con una mezcla gaseosa etileno-oxígeno-nitrógeno
10 utilizando el reactor y el método similares a los empleados en los Ejemplos 22-26.

La composición del líquido de reacción en el estado estacionario de la reacción, y los resultados de la reacción, fueron como se muestra en la Tabla 9.

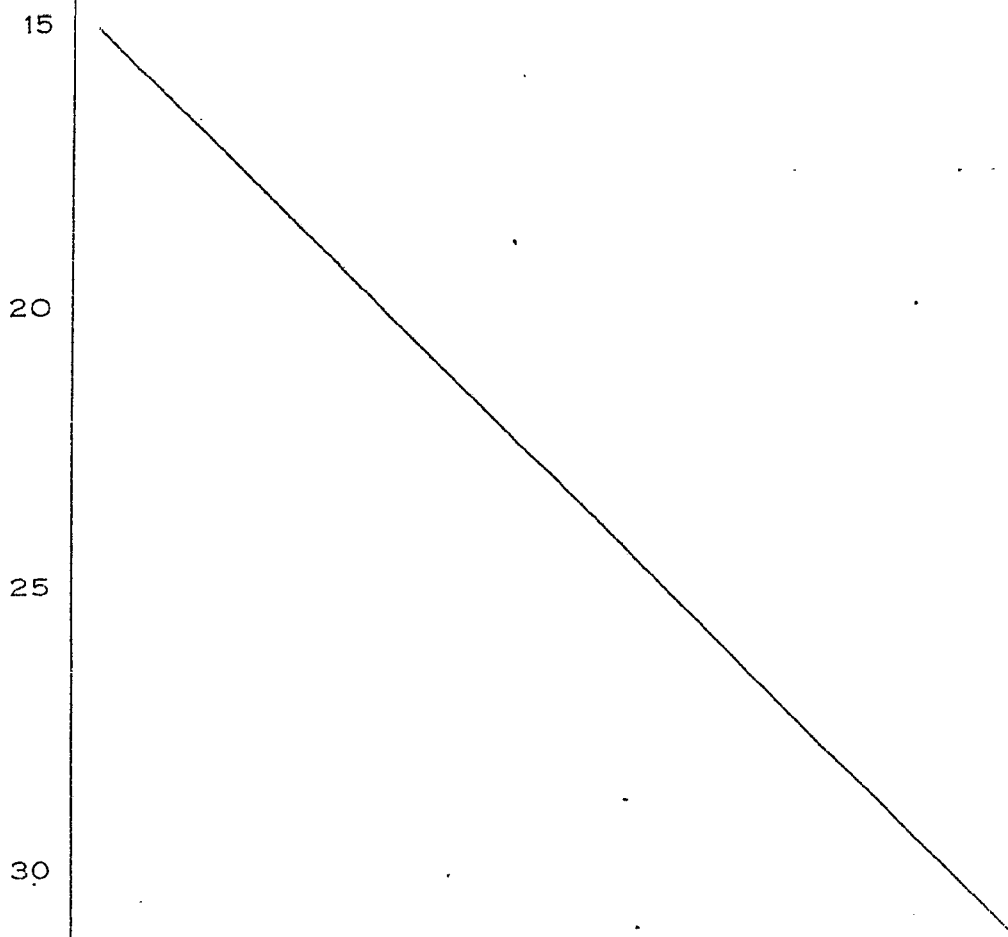


Tabla 9

	Composición del líquido de reacción					Tipo y concentración de otros aniones $[A^t] - [Br^-]$ (equivalentes iónicos - E/L.)	$[Br^-] / [Fe^t]$	$[A^t] / [Fe^t]$
	$[Fe^t]$	$[Fe^{+++}]$	$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$				
Ejemplo 41	0,577	0,064	0,513	1,217	CH_3COO^- , 3,970	2,109	$3,0 + \frac{3,456}{[Fe^t]}$	
" 42	0,700	-	-	0,915	$SO_4^{=}$, 1,820	1,307	$3,0 + \frac{0,635}{[Fe^t]}$	
" 43	0,701	-	-	1,416	$SO_4^{=}$, 0,910 CH_3COO^- , 1,588	2,020	$3,0 + \frac{1,811}{[Fe^t]}$	
Testigo 22	0,697	0,640	0,057	0,773	CH_3COO^- , 7,940	1,109	$3,0 + \frac{6,622}{[Fe^t]}$	

1

5

10

15

20

25

30

Tabla 9

		Composición del líquido de reacción			
		$[Fe^t]$	$[Fe^{+++}]$	$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$
Ejemplo	41	0,577	0,064	0,513	1,217
"	42	0,700	-	-	0,915
"	43	0,701	-	-	1,416
Testigo	22	0,697	0,640	0,057	0,773

Tabla 9

líquido de reacción

$[Fe^{++}]$	$[Br^-]$	Tipo y concentración de otros aniones $[A^t] - [Br^-]$ (equivalentes iónicos-g/l.)		$[Br^-] / [Fe^t]$	$[A^t] / [Fe^t]$
0,513	1,217	CH ₃ COO ⁻ ,	3,970	2,109	$3,0 + \frac{3,456}{[Fe^t]}$
-	0,915	SO ₄ ⁼ ,	1,820	1,307	$3,0 + \frac{0,635}{[Fe^t]}$
-	1,416	{ SO ₄ ⁼ ,	0,910	2,020	$3,0 + \frac{1,811}{[Fe^t]}$
		{ CH ₃ COO ⁻ ,	1,588		
0,057	0,773	CH ₃ COO ⁻ ,	7,940	1,109	$3,0 + \frac{6,622}{[Fe^t]}$

Tabla 9 (continuación)

Resultados de la reacción		Observaciones
Etilenglicol		
Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)	
Ejemplo 41	2,235	(1) contenido en acetato de glicol= no más de 1% La indicación " — " significa que no se realizó ninguna determinación
" 42	2,351	
" 43	2,683	
Testigo 22	1,622	(2) contenido en acetato de glicol = 9,7%

1

5

10

15

20

25

30

Tabla 9 (continuación)

		Resultados de la reacción	
		Etilenglicol	
		Velocidad de producción (moles/l.h.)	Rendimiento (% en moles)
10	Ejemplo 41	2,235	78,0 ⁽¹⁾
	" 42	2,351	76,2
	" 43	2,683	80,9
15	Testigo 22	1,622	67,3 ⁽²⁾

20

25

30

a 9 (continuación)

s de la reacción

nglicol

Observaciones

-! Rendimiento
! (% en moles)

78,0 (1)

76,2

80,9

(1) contenido en acetato de glicol= no más de 1%

La indicación " _ " significa que no se realizó ninguna determinación

"

"

"

"

67,3 (2)

(2) contenido en acetato de glicol = 9,7%

1 Ejemplo 44

Este Ejemplo muestra un experimento referente a la reacción en que se utilizó la solución acuosa mixta de bromuro de cobre y bromuro de hierro como se ha especificado en los Ejemplos 27-34, en la que se añadieron iones acetato a fin de que estuvieran presentes como los otros aniones que son capaces de solubilizar cobre y hierro.

En el mismo reactor utilizado en los Ejemplos 27-34, una solución acuosa mixta, en la que las concentraciones iónicas eran respectivamente las siguientes:

$$[\text{Cu}^{\text{t}}] = 0,150 \text{ átomos-g/l.}$$

$$[\text{Fe}^{\text{t}}] = 0,614 \quad "$$

$$[\text{Br}^-] = 1,613$$

$$([\text{Br}^-] / \{[\text{Cu}^{\text{t}}] + [\text{Fe}^{\text{t}}]\}) = 2,111$$

$$15 \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,382 \text{ átomos-g/l.}$$

$$([\text{A}^{\text{t}}] / \{[\text{Cu}^{\text{t}}] + [\text{Fe}^{\text{t}}]\}) = 3,5 + \frac{1,321}{\{[\text{Cu}^{\text{t}}] + [\text{Fe}^{\text{t}}]\}}$$

se hizo reaccionar con una mezcla gaseosa etileno-oxígeno-nitrógeno. La velocidad de producción de etilenglicol fue 20 3,526 moles/litro.hora, y el rendimiento fue 78,9% en moles.

Ejemplo 45

Un autoclave con revestimiento interior de titanio provisto de un agitador rotatorio de alta velocidad, tubo de entrada de gas y tubo de salida de gas, con condensador de reflujo, se cargó con una solución acuosa de bromuro de 25 cobre (II) ($[\text{Cu}^{\text{t}}] = 1,012 \text{ átomos-gramo/litro}$, $[\text{Br}^-] = 1,973 \text{ átomos-gramo/litro}$), y se calentó externamente a 160°C. Se hizo pasar a través del autoclave etileno a presión (presión total de etileno = 10 kg/cm²) durante 15 minutos, y se dejó que tuviera lugar la reacción con 30 agitación

1 enérgica.

Después de ello se interrumpió el suministro de etileno, y se introdujo aire en su lugar, a una presión total de 20 kg/cm^2 durante 30 minutos, y se dejó reaccionar
5 similarmente.

Las series de procedimientos anteriores se repitieron en forma de cuatro ciclos, y después se extrajo y analizó el contenido del autoclave. La velocidad de producción del etilenglicol formado fue $0,920 \text{ moles/litro.hora}$,
10 y el rendimiento fue $89,5\%$ en moles.

Durante el experimento anterior, la relación $\frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Cu}^+]}$ varió dentro del intervalo de $1,86-1,73$, exceptuando el período inicial propiamente dicho de la reacción, debido a la formación y descomposición de compuestos
15 orgánicos bromados como productos secundarios.

Testigos 23-26

Estos Ejemplos Testigo muestran los experimentos en que se utilizó bromo molecular en lugar de iones bromo.

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos
20 4-12 se cargó con una solución acuosa mixta constituida por bromuro de cobre (II) y bromo molecular, la cual estaba separada en dos fases porque la mayor parte del bromo era insoluble en agua, y se calentó externamente a 160°C . Se hizo pasar a través del reactor una mezcla de gases a presión
25 etileno-oxígeno-nitrógeno [presión parcial de etileno (PC_{2H_4}) = $8,9 \text{ kg/cm}^2$, presión parcial de oxígeno (PO_2) = $3,8 \text{ kg/cm}^2$] durante una hora, y se dejó que tuviera lugar la reacción. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 10.

30 Incidentalmente, es sabido que en la reacción que

1 se ha descrito antes no es esencial la presencia de iones
cobre, iones hierro y oxígeno, sino que el etileno puede
oxidarse para formar etilen-bromhidrina y dibromuro de eti-
leno, y que tales productos se hidrolizan a dichas tempera-
5 turas elevadas en tanto que éstas no sean inferiores a
100°C, para formar etilenglicol.

A fines de comparación, se muestran también en
la Tabla 10 los resultados de la reacción en que se utili-
zó una solución acuosa de bromo molecular exclusivamente.

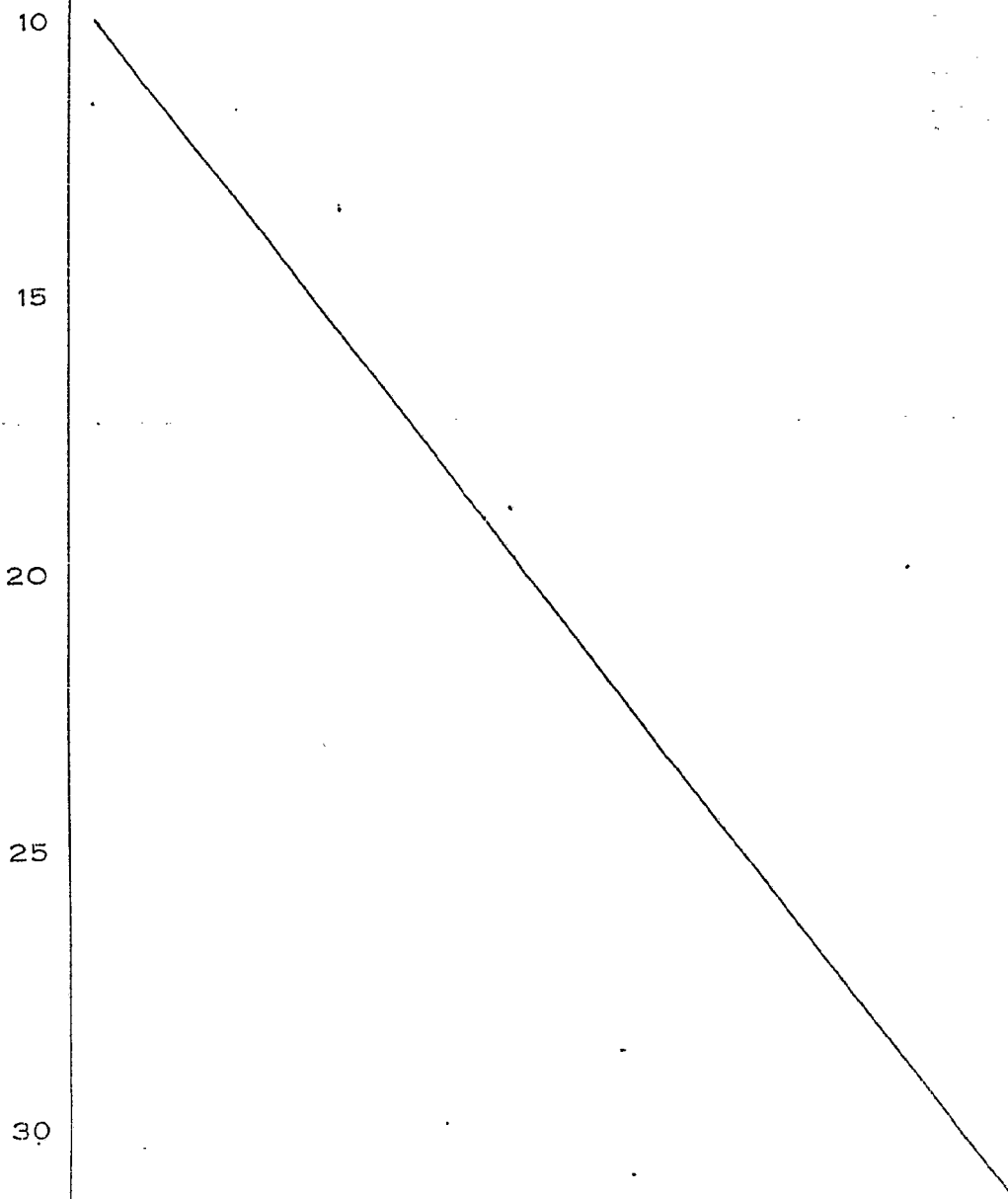


Tabla 10

	Condiciones de reacción			Resultados de la reacción					
	Composición del líquido de reacción (moles/l.)		Presión de reacción (kg/cm ²)	Temperatura de reacción (°C.)	Productos y producción (moles/l.h.)			Rendimiento de etilenglicol (% en moles)	
	[CuBr ₂]	[Br ₂]	PCl ₄ , PO ₂		Etilenglicol	Etilenbromhidrina	Dibromuro de etileno		Diversos
Testigo 23	0,201	0,512	8,9, 3,8	160	1,223	0,035	0,274	0,088	75,5
" 24	1,509	1,035	8,9, 3,8	160	1,605	0,074	1,229	0,562	46,7
" 25	-	1,048 (2)	Etileno solo 15,0	120	0,168	0,132	0,701	0,021	16,4
" 26	-	1,048 (2)	Etileno solo 15,0	160	0,585	0,062	0,110	-	56,6

(1) velocidad de producción verdadera

(2) El Br₂ desapareció 10 minutos después de iniciarse la reacción.

Tabla 10

Condiciones de reacción				
	Composición del líquido de reacción (moles/l.)		Presión de reacción (kg/cm ²)	Temperatura de reacción (°C.)
	[CuBr ₂]	[Br ₂]	PC ₂ H ₄ , PO ₂	
Testigo 23	0,201	0,512	8,9, 3,8	160
" 24	1,509	1,035	8,9, 3,8	160
" 25	-	1,048 ⁽²⁾	Etileno solo 15,0	120
" 26	-	1,048 ⁽²⁾	Etileno solo 15,0	160

(1) velocidad de producción verdadera

(2) El Br₂ desapareció 10 minutos después de iniciarse la reacción.

12036

Hoja núm.

Tabla 10

Condiciones de reacción		Resultados de la reacción				
Presión de reacción (kg/cm ²)	Temperatura de reacción (°C.)	Productos y producción (1) (moles/l.h.)				Rendimiento de etilenglicol (% en moles)
		Etilenglicol	Etilenbromhidrina	Dibromuro de etileno	Diversos	Rendimiento de etilenglicol (% en moles)
PC ₂ H ₄ , PO ₂						
8,9, 3,8	160	1,223	0,035	0,274	0,088	75,5
8,9, 3,8	160	1,605	0,074	1,229	0,562	46,7
Etileno solo 15,0	120	0,168	0,132	0,701	0,021	16,4
Etileno solo 15,0	160	0,585	0,062	0,110	-	56,6

ltera

después de iniciarse la

1 Independientemente de la presencia concurrente de
bromuro de cobre (Testigos 23 y 24) o de la ausencia del
mismo (Testigos 25 y 26), en el sistema de reacción que com-
prende bromo molecular, en primer lugar desaparece con gran
5 rapidez el bromo molecular al comienzo del suministro de
etileno, y se forma el producto compuesto principalmente
por dibromuro de etileno.

Tal reacción directa de bromo molecular con etile-
no, sin embargo, es una reacción estequiométrica, no la reac-
10 ción catalítica. Por esta razón, una vez que se ha consumi-
do por completo el bromo molecular en el sistema, cesa la
reacción.

Si el dibromuro de etileno formado por la reac-
ción anterior se deja intacto en el sistema, desaparece gra-
15 dualmente por la reacción consistente principalmente en hi-
drólisis, y una parte del mismo se convierte en etilengli-
col, formándose simultáneamente HBr. (Obsérvese que el ren-
dimiento de etilenglicol en este caso es bajo, como se de-
muestra en el Ejemplo Testigo 26.)

20 Así, después de la reacción directa rápida del
bromo molecular con el etileno en la etapa inicial, la reac-
ción de bromuro de cobre con etileno en la presencia simul-
tánea de bromo molecular llega a ser sustancialmente el
equivalente de la reacción del bromuro de cobre con el eti-
25 leno en presencia de HBr, es decir, en presencia de iones
bromo en exceso.

Como se muestra en los ejemplos Testigo 23 y 24,
la presencia simultánea de bromo molecular en el sistema de
la reacción de oxidación del etileno por el bromuro de co-
30 bre promueve la reacción en la región de baja concentración

1 de ion cobre fuera del alcance de este sistema en la cual
la velocidad de formación de etilenglicol es extremadamente
baja y no puede considerarse práctica. En cambio, en la re-
gión de concentración de ion cobre especificada por la in-
5 vención, es decir, $0,4 \text{ átomos-g/litro} \leq [\text{Cu}^+] \leq 2,5 \text{ áto-}$
 mos-g/litro , se ve claramente que la adición de bromo mole-
cular reduce notablemente la velocidad de producción sustan-
cial de etilenglicol. Por otra parte, el rendimiento (selec-
tividad) de etilenglicol disminuye en ambas regiones de con-
10 centración de ion cobre.

Este hecho puede verse claramente comparando, por
ejemplo, los resultados del ejemplo Testigo 23 con los del
ejemplo Testigo 5; o los del ejemplo Testigo 24 con los re-
sultados de los Ejemplos 10 a 12 o de los ejemplos Testigo
15 7 y 8.

Es decir, que el empleo de bromo molecular es per-
judicial para la reacción de esta invención.

Ejemplos 46-48

Un reactor similar al utilizado en los Ejemplos
20 1-3 se cargó con una solución acuosa de bromuro de cobre
($[\text{Cu}^+] = 2,00 \text{ átomos-g/litro}$, $[\text{Br}^-] = 3,89 \text{ átomos-g/li-}$
 tro), y se calentó a 140°C . Se introdujo en el reactor propi-
leno a la presión inicial de 10 kg/cm^2 manométricos, se ce-
rró herméticamente, y se dejó reaccionar durante una hora
25 con agitación. Después de la reacción, desaparecieron los
iones Cu^{++} en la solución acuosa, y se formó 78,6% en moles
de 1,2-propilenglicol referido al propileno que había reac-
cionado. El líquido de reacción contenía también, como pro-
ductos secundarios, pequeñas cantidades de cada uno de los
30 tres productos 1-bromopropanol-2, 1,2-dibromopropileno, y

1 acetona.

La velocidad de oxidación del propileno fue considerablemente mayor que la del etileno.

5 Cuando se llevó a cabo la reacción similar utilizando buteno-1 en lugar de propileno, el rendimiento de 1,2-butilenglicol fue 54,8%, y la velocidad de oxidación fue aproximadamente la misma que la del propileno. Asimismo, cuando se utilizó buteno-2, tanto el rendimiento de 2,3-butilenglicol como la velocidad de oxidación del buteno-2 fueron más bajos que los obtenidos con el buteno-1. 10 En ambos casos, se observó la producción secundaria de metil-etil-cetona.

15

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para fabricar glicoles que comprende poner en contacto una olefina alifática con 2-4 átomos de carbono con un medio acuoso que contiene (i) al menos un catión seleccionado del grupo constituido por iones cobre e iones hierro, y (ii) un anión que incluye al menos un ion bromo y puede solubilizar el cobre y/o el hierro, a 100-200°C, para formar un glicol correspondiente a la olefina de partida, que se caracteriza porque las concentraciones 30

1 nes del catión y del anión y la relación entre ellas se controlan a fin de satisfacer las condiciones siguientes:

(I) cuando el catión existente en el medio acuoso es un ion cobre,

5 $0,4 \leq [Cu^t] \leq 2,5 \quad \dots (1)$

$$0,8 \leq [Br^-] \leq 4,0 \quad \dots (2)$$

$$1,75 [Cu^t] \leq [A^t] \leq 2,0 [Cu^t] \quad \dots (3)$$

$$0,8 [Cu^t] \leq [Br^-] \leq 1,95 [Cu^t] \quad \dots (4)$$

(II) cuando el catión existente en el medio acuoso es un ion hierro,

10 $0,3 \leq [Fe^t] \leq 2,0 \quad \dots (5)$

$$0,5 \leq [Br^-] \leq 6,0 \quad \dots (6)$$

$$2,0 [Fe^t] \leq [A^t] \leq 3,0 [Fe^t] + 4,0 \quad \dots (7)$$

$$1,0 [Fe^t] \leq [Br^-] \leq 3,0 [Fe^t] + 1,0 \quad \dots (8),$$

15 y

(III) cuando el catión existente en el medio acuoso está constituido por iones cobre y hierro,

$$0,05 \leq [Cu^t] + [Fe^t] \leq 1,6 \quad \dots (9)$$

$$0,01 \leq [Cu^t] \quad \dots (10)$$

20 $0,01 \leq [Fe^t] \quad \dots (11)$

$$0,5 \leq [Br^-] \leq 4,0 \quad \dots (12)$$

$$2,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 4,0 \quad \dots (13)$$

$$1,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots (14)$$

con la condición de que, en las fórmulas precedentes (1) a (14), $[Cu^t]$, $[Br^-]$, $[A^t]$ y $[Fe^t]$ denotan respectivamente la concentración iónica total por litro del medio acuoso, siendo $[Cu^t]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) de cobre ionizado (Cu^+ y Cu^{++}), siendo $[Br^-]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro) del ion bromo que puede solubilizar el cobre y/o el hierro, siendo

30

- 1 $[A^t]$ la concentración iónica total (equivalentes iónicos-
-gramo/litro) del anión que al menos incluye un ion bromo y
puede solubilizar el cobre y/o el hierro, calculado todo
ello como convertido en aniones monovalentes, y siendo
5 $[Fe^t]$ la concentración iónica total (átomos-gramo/litro)
de hierro ionizado (Fe^{++} y Fe^{+++}).

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que la puesta en contacto de la olefina
alifática con el medio acuoso se efectúa en presencia de
10 oxígeno molecular.

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que la mezcla de reacción que contiene gli
col obtenida como resultado del contacto de la olefina ali-
fática con el medio acuoso se pone en contacto con oxígeno
15 molecular en un recipiente idéntico o diferente del primer
reactor.

4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 1ª, en el que al menos una parte de la mezcla de
reacción que contiene glicol obtenida como resultado del
20 contacto de la olefina alifática con el medio acuoso se po-
ne en contacto con oxígeno molecular en un recipiente dife-
rente del primer reactor, y al menos una parte de la mezcla
de reacción puesta en contacto con oxígeno molecular se re-
circula al sistema de contacto de la olefina con el medio
25 acuoso.

5ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que, cuando el medio
acuoso contiene como cationes iones cobre (I), o iones co-
bre e iones hierro (III), el contacto del medio acuoso con
30 la olefina alifática se efectúa entre 140 y 180°C.

1 6ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que, cuando el medio
acuoso contiene como el catión iones hierro (II), el contac
to del medio acuoso con la olefina alifática se efectúa en-
5 tre 120 y 180°C.

 7ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el contacto de
la olefina alifática con el medio acuoso se efectúa, al mis
mo tiempo que se controlan las concentraciones de cationes
10 y aniones y la relación entre ellas a fin de que se satisfa
gan las condiciones que se especifican a continuación:

(I) cuando los cationes en el medio acuoso son iones
cobre,

$$0,6 \leq [\text{Cu}^{\text{t}}] \leq 1,6 \quad (1a)$$

$$15 \quad 0,9 \leq [\text{Br}^-] \leq 3,0 \quad (2a)$$

$$1,80 [\text{Cu}^{\text{t}}] \leq [\text{A}^{\text{t}}] \leq 1,95 [\text{Cu}^{\text{t}}] \quad (3a)$$

$$1,2 [\text{Cu}^{\text{t}}] \leq [\text{Br}^-] \leq 1,90 [\text{Cu}^{\text{t}}] \quad (4a)$$

(II) cuando los cationes existentes en el medio acuoso
son iones hierro,

$$20 \quad 0,4 \leq [\text{Fe}^{\text{t}}] \leq 1,5 \quad (5a)$$

$$0,7 \leq [\text{Br}^-] \leq 4,0 \quad (6a)$$

$$2,1 [\text{Fe}^{\text{t}}] \leq [\text{A}^{\text{t}}] \leq 3,0 [\text{Fe}^{\text{t}}] + 3,0 \quad (7a)$$

$$1,0 [\text{Fe}^{\text{t}}] \leq [\text{Br}^-] \leq 3,0 [\text{Fe}^{\text{t}}] + 0,5 \quad (8a)$$

y

25 (III) cuando los cationes existentes en el medio acuoso
son iones cobre y hierro,

$$0,2 \leq [\text{Cu}^{\text{t}}] + [\text{Fe}^{\text{t}}] \leq 1,4 \quad \dots \quad (9a)$$

$$0,05 \leq [\text{Cu}^{\text{t}}] \leq 0,8 \quad \dots \quad (10a)$$

$$0,2 \leq [\text{Fe}^{\text{t}}] \quad \dots \quad (11a)$$

$$30 \quad 0,5 \leq [\text{Br}^-] \leq 3,5 \quad \dots \quad (12a)$$

$$1 \quad 2,05 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 2,5 \quad \dots (13a)$$

$$1,1 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,2 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots (14a)$$

con tal que las definiciones de $[Cu^t]$, $[Br^-]$, $[A^t]$ y $[Fe^t]$ en las fórmulas (1a) a (14a) sean las mismas que las dadas para las fórmulas (1) a (14) en la reivindicación 1ª.

8ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que el contacto de la olefina alifática con el medio acuoso se efectúa al mismo tiempo que se controlan las concentraciones de cationes y aniones y la relación entre ellas en el medio acuoso a fin de que se satisfagan las condiciones siguientes:

(I) cuando los cationes existentes en el medio acuoso

son iones hierro,

$$15 \quad 0,5 \leq [Fe^t] \leq 1,2 \quad \dots (5b)$$

$$1,0 \leq [Br^-] \leq 3,0 \quad \dots (6b)$$

$$2,2 [Fe^t] \leq [A^t] \leq 3,0 [Fe^t] + 2,0 \quad \dots (7b)$$

$$1,2 [Fe^t] \leq [Br^-] \leq 3,0 [Fe^t] \quad \dots (8b)$$

(II) cuando los cationes existentes en el medio acuoso

son iones cobre e iones hierro,

$$20 \quad 0,4 \leq [Cu^t] + [Fe^t] \leq 1,2 \quad \dots (9b)$$

$$0,10 \leq [Cu^t] \leq 0,4 \quad \dots (10b)$$

$$0,4 \leq [Fe^t] \quad \dots (11b)$$

$$1,0 \leq [Br^-] \leq 3,0 \quad \dots (12b)$$

$$25 \quad 2,10 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [A^t] \leq 3,5 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} + 1,5 \quad \dots (13b)$$

$$1,2 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \leq [Br^-] \leq 3,0 \{ [Cu^t] + [Fe^t] \} \quad \dots (14b)$$

con la condición de que las definiciones de $[Cu^t]$, $[Br^-]$, $[A^t]$ y $[Fe^t]$ en las fórmulas anteriores (5b) a (14b) sean las mismas que las dadas para las fórmulas (1) a (14) en la reivindicación 1ª.

1 9ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la olefina alifá-
tica es etileno.

5 10ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la olefina alifá-
tica es propileno.

10 11ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que el medio acuoso
contiene los iones cobre e iones bromo suministrados por al
menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por
CuBr₂, CuBr, y CuBr₂·3Cu(OH)₂.

15 12ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 11ª, en el que el medio acuoso
contiene los iones hierro e iones bromo suministrados por
al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por
FeBr₃ y FeBr₂.

20 13ª.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que el medio acuoso
contiene, como aniones que incluyen un ion bromo y que son
capaces de solubilizar el cobre y/o el hierro, al menos un
miembro del grupo constituido por ion bromo, ion sulfato,
ion borato, ion fosfato, ion acetato e iones halógeno-aceta-
to.

25 14ª.- Un procedimiento para fabricar glicoles.

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 07. MAY 1976

P.A.

10

Alberio de Elguero
Por Poderes

15

20

25

30