



PATENTE DE INVENCION

O.Z. 23 749/24 039.

Memoria Descriptiva

328915

sobre:

"DISPOSITIVO PARA LA REALIZACION DE REACCIONES ELECTROQUIMICAS".

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

Las reacciones electroquímicas de compuestos orgánicos e inorgánicos suelen realizarse en células electrolíticas entre cuyos electrodos existe una distancia de varios mm hasta varios cm. Un agitador o

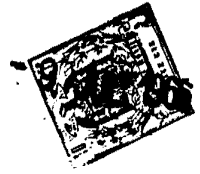
5. bomba mueve el electrólito durante toda la reacción,



- de forma que corra preferentemente en sentido paralelo a las superficies de los electrodos. Estos últimos tienen forma de chapas planas o cilíndricas, barras, alambres o redes de alambre, dependiendo la forma en cada caso de la superficie de los electrodos necesaria para conseguir un efecto especial deseado.
- 5.
- Este sistema clásico tiene una serie de inconvenientes. El rendimiento por unidad de espacio y tiempo es insuficiente, las pérdidas de energía eléctrica, debidas en particular al desarrollo de calor -según el efecto Joule- en el electrólito, son considerables. Para conseguir altas densidades de corriente, se precisan elevadas concentraciones iónicas en el electrólito. Sin embargo, en aquellas reacciones electroquímicas para cuya realización se utilizan sales conductoras, muchas veces las altas concentraciones iónicas influyen al mismo tiempo desfavorablemente la solubilidad de la substancia orgánica en el electrólito (efecto de precipitación), y se está sujeto a ciertas limitaciones en cuanto a la elección de las sales conductoras, debido a la elevada solubilidad en el electrólito exigida de ellas. Las altas concentraciones iónicas dificultan además los tratamientos posteriores dados a las mezclas de reacción para aumentar su pureza, y originan a menudo reacciones secundarias electroquímicas desfavorables de los iones en los electrodos. Otra desventaja reside en la viscosidad más elevada de disoluciones salinas concentradas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La presente invención se refiere a un aparato para la realización de reacciones electroquímicas en un electrólito con uno o varios pares de electrodos permeables

30.



- para líquidos, entre cuyos electrodos existe menos de 1 mm de distancia y que están separados eventualmente por un aislador permeable para líquidos, aparato provisto eventualmente de dispositivos productores de un
5. movimiento relativo tal que el electrólito llegue en contacto con el par o bién los pares de electrodos.
- Con este nuevo dispositivo para la realización de reacciones electroquímicas se logran rendimientos por unidad de espacio y tiempo aumentados. Las pérdidas de corriente eléctrica debidas al desarrollo de
10. calor son pequeñas. El empleo de reducidas concentraciones iónicas en el electrólito no impide conseguir altas densidades de corriente. Gracias a la posibilidad de utilizar las sales conductoras en bajas concentraciones
15. se puede operar con concentraciones más elevadas de las substancias orgánicas en el electrólito. No hay inconveniente en realizar las reacciones electroquímicas con sales conductoras de solubilidad relativamente difícil o bién con substancias de partida no polares, como son
20. los hidrocarburos o ésteres. Las bajas concentraciones de las sales en el electrólito facilitan los tratamientos posteriores a los que la mezcla de reacción se somete para obtener productos de elevada pureza. En estas condiciones, incluso no hay inconveniente en emplear
25. percloratos como sal conductora, cuyo manejo en concentraciones más elevadas es peligroso. Otra ventaja del nuevo dispositivo reside en el corto tiempo de permanencia de la mezcla electrolizada en el espacio entre los electrodos, condición que interesa sobre todo en los casos en
30. que los componentes empleados son sensibles a temperaturas



elevadas y al medio de reacción ácido o alcalino.

- Los electrodos del nuevo dispositivo tienen forma de rejillas, tamices, chapas desplegadas, cuerpos sinterizados u otra forma cualquiera, a condición de
5. que sea permeable para líquidos y están dispuestos uno enfrente del otro de manera que entre ellos media un espacio de menos de 1 mm, generalmente de 0,02 a 1 mm, preferentemente menos de 0,5 mm y especialmente 0,05 a 0,2 mm. A las superficies de estos electrodos se las denomina
10. superficies macroscópicas, expresión que se refiere a las superficies de los electrodos que, al mirar el conjunto de los cuerpos de los electrodos, se presentan al ojo como superficie de la figura, por ejemplo de las rejillas, tamices o cuerpos sinterizados. Esta expresión de superficie
15. macroscópica no dice nada sobre la microestructura de la superficie.
- En este respecto, se emplean preferentemente rejillas de malla fina con 50 hasta 2000 mallas por cm², por ejemplo. Para mantener constante esta reducida distancia entre los electrodos, existe un método muy fácil que consiste en separar los electrodos por un aislador permeable para líquidos, para cuyo efecto son indicados
20. por ejemplo el papel, tejidos y vellones de fibra de vidrio, hojas de plástico porosa o materiales cerámicos.
25. En el nuevo dispositivo conforme a la presente invención se emplean electrodos hechos de materiales en principio conocidos. Para realizar reducciones electroquímicas, se utilizan preferentemente cátodos con elevada sobretensión de hidrógeno, por ejemplo mercurio, plomo,
30. aleaciones de mercurio y plomo, aleaciones de plomo y



talio, cadmio, cinc y cobre. Entre los demás materiales indicados para los cátodos y que pueden servir al mismo tiempo de electrocatalizadores, figuran por ejemplo el platino, el paladio, el níquel, el grafito o el grafito activado con platino.

5. Los ánodos están hechos de preferencia de los materiales usuales resistentes a la corrosión, tales como platino, platino-iridio, platino-rodio, grafito o bióxido de plomo, haciéndose depositar este último según el método habitual, sobre un soporte en forma de rejilla o chapa desplegada con mallas finas, de platino, níquel, titanio o tántalo niquelado o recubierto con una capa delgada de platino. En un medio de reacción alcalino, pueden emplearse además como material para los ánodos todos los metales capaces de adquirir pasividad, tales como el níquel, el hierro o el acero afinado.

10. Los electrodos están dispuestos sensiblemente en paralelo, preferentemente en forma de superficies planas o sólo ligeramente curvas, y pueden tener cualquier orientación en el espacio, es decir, en un aparato de colocación normal, su orientación puede ser horizontal, vertical o inclinada. El modelo más sencillo del aparato funciona con un solo par de electrodos. En muchos casos, y particularmente cuando se trata de realizar reacciones continuas, conviene utilizar sistemas con un gran número de pares de electrodos, por ejemplo hasta 100.

15. El buen éxito de las reacciones electroquímicas para las cuales el nuevo dispositivo ha sido desarrollado, depende esencialmente de que el electrólito pase a través de los pares de electrodos. Para que tenga lugar este paso,



- basta muchas veces la convección automática del electrolito originada por el calor de reacción o la convección debida al desarrollo de gases en la proximidad de los electrodos. Sin embargo, en muchos casos es conveniente emplear un dispositivo productor de un movimiento relativo tal que el electrolito llegue en contacto con los pares de electrodos. En particular, este dispositivo debe facilitar el paso del electrolito a través de los pares de electrodos. La velocidad con la que el electrolito debe atravesar los pares de electrodos, puede ser variada dentro de amplios límites. Por regla general, se opera con velocidades comprendidas entre 1 y 1000 cm/seg, especialmente entre 1 y 100 cm/seg, es decir que, si la velocidad es de a cm/seg, a cm³ del electrolito pasan cada segundo a través de 1 cm² de la superficie macroscópica de los electrodos. Si este paso no se verifica de manera uniforme y continuo, sino por ejemplo de forma pulsatoria, se entiende por velocidad el promedio de las velocidades absolutas respectivas. Este paso ya puede ser provocado por ejemplo por la disposición adecuada de la entrada y salida del electrolito, debiéndose convenientemente cuidar que el electrolito no pueda correr alrededor de los electrodos.

- El electrolito atraviesa cada electrodo en sentido vertical o casi vertical a la superficie macroscópica de los electrodos, es decir que el ángulo entre la superficie macroscópica y la dirección del flujo debe ser preferentemente de 90°, siendo también aceptables los valores más bajos o más altos, a condición de que la discrepancia se mantenga dentro de los



- límites de $- 30^{\circ}$. Durante la reacción, el electrólito es recirculado generalmente varias veces a través del par de electrodos (véase la figura 6) hasta que la mezcla de reacción presente la concentración deseada en productos de reacción, proceso durante el cual se refrigera eventualmente y se elimina los gases desarrollados, tales como hidrógeno u oxígeno, por medio de un separador de gases. Sin embargo, existe también la posibilidad de hacer pasar el electrólito continuamente a través de una serie de pares de electrodos, intercalando eventualmente unas zonas de refrigeración entre los distintos pares de electrodos, en cuyo caso el primer par de electrodos es atravesado por la mezcla de partida y, después de atravesado el último par, la mezcla de reacción o parte de ella se descarga para ser sometida a los tratamientos posteriores, mientras que la parte restante de la mezcla de reacción puede añadirse nuevamente a la mezcla de partida.

- Los pares de electrodos pueden ser atravesados por una corriente uniforme y continua, en una dirección, o por una corriente pulsatoria, para cuyo efecto se pone el electrólito en un movimiento pulsante, por ejemplo por medio de un pistón movido o un mezclador vibratorio. Para intensificar el paso a través de los electrodos, existe un método muy ventajoso que consiste en mover los pares de electrodos, y particularmente en ponerlos en un movimiento pulsante. Gracias al hecho de que debido a las oscilaciones de los pares de electrodos, el electrólito permanece sólo por un tiempo relativamente corto en contacto inmediato con la superficie



de los electrodos, se puede reducir, a un mínimo o evitar completamente toda formación de reacciones secundarias con estos electrodos oscilantes.

- El movimiento arriba mencionado lo reciben los pares de electrodos de un vibrador cuya construcción debe ventajosamente ser tal que se pueda disponer los pares de electrodos verticalmente en un eje vertical de este vibrador. Esta disposición se distingue de otras por el consumo mínimo de energía.
- 5.
10. La frecuencia de la vibración de la corriente pulsatoria de los electrólitos y asimismo la del movimiento pulsatorio de los pares de electrodos puede ser variada dentro de amplios límites. Por regla general, la frecuencia está comprendida entre 1 y 1000 cps, preferentemente 10 y 100 cps, y la amplitud de la vibración, preferentemente entre 0,1 y 3 mm, especialmente entre 0,3 y 1,5 mm.
- 15.
20. Si los electrodos dobles empleados tienen forma de superficies circulares, conviene, en vista de la simetría, disponer el vibrador de manera que su eje pase por el punto central del electrodo circular. Unos cuerpos en forma de rueda de rayos, de diámetro idéntico, hechos de plástico, por ejemplo polipropileno, aprietan los electrodos uno contra el otro y los mantienen en su posición adecuada. Además, existe la posibilidad de disponer en un solo eje del vibrador varios pares de electrodos uno sobre el otro, en cuyo caso los tramos intermedios del eje del vibrador pueden servir de conductores de la electricidad al sistema de conexiones en serie de los pares de electrodos, de forma que basta un conducto de alimentación en la una y otra
- 25.
- 30.



extremidad del eje, respectivamente. El dispositivo conforme a la presente invención es el único que permite utilizar esta disposición extremadamente ventajosa desde el punto de vista eléctrico, de pares de electrodos conectados en serie en un solo electrólito. Esta gran ventaja se debe a la relación extrema de la distancia entre los electrodos a la distancia entre los pares de electrodos, que está comprendida entre 1:100 y 1:1000, por lo que no es crítico el hecho de que los cátodos de potencial más elevado pueden actuar de ánodo frente a los cátodos de potencial más bajo.

Los pares de electrodos pueden disponerse por ejemplo, según el esquema de la figura 1, de manera que los manguitos metálicos 2 encajados coaxialmente en los cuerpos de plástico 3 de forma de rueda de rayos, alimentan las rejillas de los electrodos 1 con corriente eléctrica. El tramo del eje, 4, sirve de conexión mecánica y eléctrica de este par al próximo par de electrodos. Un tornillo sin cabeza de plástico, 5, enlaza las dos mitades del par de electrodos, sirviendo al mismo tiempo de aislador eléctrico.

Para realizar procesos continuos, se puede utilizar por ejemplo la disposición esquematizada en la figura 2. Los pares de electrodos 1 colocados, uno encima del otro, en el eje 5 del vibrador 23 se mantienen en movimiento oscilante en el interior de un tubo vertical provisto de una camisa de refrigeración 6. El calor desarrollado durante la electrólisis es eliminado "in situ" por esta camisa de refrigeración. La distancia entre los pares de electrodos depende de la producción



- de calor, durante la electrólisis, y de la eficacia de la refrigeración. Un "disco de bomba" 8 provisto, como de costumbre, de taladros cónicos, dispuesto en ambas extremidades del eje provoca una circulación lenta de la mezcla de reacción, sin que se necesiten bombas adicionales. Gracias a la membrana 9, la entrada del eje del vibrador en el reactor está cerrada de manera estanca a gases. Por medio de los cables flexibles 10 y 11, los pares de electrodos agrupados en serie están conectados a la fuente de alimentación de corriente continua. Los pares de electrodos pueden asimismo estar agrupados en paralelo, siendo igualmente posible una combinación de ambas formas de conexión. Los productos de reacción gaseosos pueden escaparse por 13, después de atravesar un refrigerador. La mezcla de reacción enriquecida con los productos de reacción se descarga continuamente por 14, mientras que al mismo tiempo se introduce por 15 el material de partida. En el canal de retorno 16 se puede intercalar eventualmente un cambiador de calor adicional 17. La válvula 18 sirve para vaciar la instalación completamente. En los puntos 19 se mide y registra el valor pH, y en los puntos 20, la temperatura. Para regular el valor pH, se puede añadir eventualmente una base, por ejemplo trietilamina, o un ácido, por ejemplo ácido acético glacial, al material recirculado por el canal 16.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Otra disposición, más bien a propósito para los laboratorios, está esquematizada en la figura 3. En una célula electrolítica 7 provista de una tapa, se encuentra un par de electrodos circulares 1 (véase la figura 1), cuyos electrodos están separados uno del otro

- 30.



por un aislador 22 permeable para líquidos. Los man-
guitos metálicos 2 constituyen el elemento de unión
conductor de la electricidad entre el electrodo 1 y
el eje 4 del vibrador que sirve de canal de alimenta-
ción eléctrica, o bien el conducto 11. La membrana 24
5. imposibilita la salida de gases en el punto de entrada
del eje 4 fijado en el vibrador 23, en la célula elec-
trolítica 7. Además, la instalación va provista de un
electrodo de vidrio 25, un termómetro 26, un embudo cuen-
tagotas 27 y un refrigerador de reflujo 28.
10.

La figura 4 muestra en detalle cómo se debe
disponer los pares de electrodos en el eje del vibrador,
en el caso de que se trate de electrodos de grandes su-
perficie. Los tramos del eje 4 constituyen la unión
conductora de la electricidad, en el centro, entre las
rejillas catódicas de alambre de hierro plomado 1 a,
15. la capa intermedia aislante (vellón de fibra de vidrio)
22 y el ánodo autoportante de chapa desplegada de tita-
nio recubierta con PbO_2 (1 b). Los tornillos sin cabeza
de plástico, 5, mantienen los electrodos en su posición
20. apropiada en el centro, mientras que los tornillos de
plástico 29 los mantienen fijos en los extremos. Este
conjunto de elementos se encuentra en vibración en el
interior de un tubo de doble funda 7 con una camisa de
refrigeración 6, de acero recubierto con polietileno.
25. El aislamiento interior 30 (capa de plástico) sirve pa-
ra impedir el vagabundo de la corriente eléctrica a lo
largo de la pared de la célula. Los cuerpos huecos de
plástico, 31, provocan la distribución conveniente de
30. la corriente (flujo rápido a la superficie de refrigera-



ción, paso uniforme a través de los pares de electrodos) y reducen, gracias a los efectos de la fuerza ascensional, el peso que carga sobre el eje del vibrador. El ascenso de la mezcla de reacción de abajo hacia arriba es provocado por un efecto termosifónico, el desarrollo de gases, unos discos de bomba y eventualmente por una bomba adicional al exterior de la célula.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- En caso de fuerte desarrollo de gases en la proximidad del ánodo y/o cátodo conviene disponer los pares de electrodos en la forma vertical esquematizada en la figura 6. Los pares de electrodos (1) se encuentran, todos juntos, en una cuba de electrólisis común (7) y terminan precisamente en las paredes laterales y el fondo. Los gases desarrollados durante la electrólisis se recogen en la cámara de gas (32) y se descargan por (13). La mezcla de reacción es recirculada por medio de la bomba 33, utilizándose eventualmente un cambiador de calor intercalado (17). En la figura referida, los pares de electrodos están conectados en serie, aunque en la práctica, puede utilizarse eventualmente también un montaje en paralelo o una combinación de ambos tipos de montaje.

- 25.
- 30.
- En este nuevo dispositivo, se pueden llevar a cabo las más variadas reacciones electroquímicas, especialmente reacciones de compuestos orgánicos, y que pueden ser tanto anódicas como catódicas. Huelga decir que sólo puede tratarse de reacciones durante las cuales el producto de oxidación no reacciona de modo alguno con el cátodo ni el producto de reducción, con el ánodo. Las ventajas del nuevo dispositivo se hacen especialmente patentes en el caso de realizar en el mismo reacciones



anódicas durante las cuales tampoco las sustancias de partida sufran cambios, o si lo hacen, por lo menos cambios mínimos, al llegar en contacto con el cátodo, y reacciones catódicas durante las cuales tampoco las sustancias de partida sean transformadas, o si lo son, en grado mínimo, al llegar en contacto con el ánodo.

Entre las reacciones electroquímicas del tipo arriba indicado figuran la oxidación o sustitución anódicas de hidrocarburos, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, amidas de ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes, aminas, mercaptanes y nitrilos, aromáticos y alifáticos, y la reducción catódica de hidrocarburos, ácidos, ésteres, amidas, nitrilos y cetonas, sin saturación olefínica o aromática, es decir que contienen un doble enlace C-C o un solo grupo aromático, y asimismo de cetonas alifáticas y aromáticas.

En este nuevo dispositivo se pueden llevar a cabo, sin diafragma, incluso ciertas reacciones para cuya realización era preciso, hasta ahora, emplear diafragmas, por imponerse la necesidad de mantener separadas la zona del ánodo y la catódica. Entre las reacciones de este tipo figuran por ejemplo la hidrodimerización catódica del nitrilo acrílico para obtener nitrilo adípico, y la oxidación anódica del ácido β -oxi-propiónico a ácido malónico.

La densidad de corriente que debe elegirse depende de la reacción electroquímica que se desea llevar a cabo. Sin embargo, la tensión a aplicar a la célula es mucho más baja que la utilizada en los dispositivos conocidos, a pesar de poder operarse con concentraciones



más pequeñas del electrólito. El ahorro de tensión puede ascender al 50 hasta 90%.

- El nuevo dispositivo permite conseguir la misma densidad de corriente que los procedimientos convencionales, con concentraciones iónicas considerablemente más bajas que las necesarias en los aparatos electrolíticos conocidos, siendo la reducción por ejemplo del orden del factor 0,5 hasta 0,01; por otra parte permite emplear, con concentraciones iónicas idénticas, densidades de corriente considerablemente, por ejemplo 2 hasta 20 veces, más altas. Por regla general, se opera con densidades de corriente comprendidas entre 1 y 200, preferentemente 5 y 50 A/dm².
- 5.
- 10.

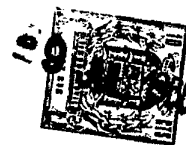
- La elección de la composición del electrólito está sujeta a las mismas condiciones que en el caso de utilizar los dispositivos convencionales, con la diferencia de que el nuevo dispositivo conforme a la presente invención permite en muchos casos emplear concentraciones iónicas considerablemente más bajas y concentraciones más altas de compuestos orgánicos. En cuanto a la composición cualitativa de la mezcla de reacción, al valor pH, a las temperaturas de reacción y a la presión, el procedimiento llevado a cabo en el nuevo dispositivo conforme a la presente invención no se diferencia sensiblemente de los realizados en los dispositivos conocidos.
- 15.
- 20.
- 25.

- El nuevo dispositivo conforme a la presente invención ha dado resultados particularmente favorables al utilizarse para la hidromerización electroquímica en principio conocida del nitrilo acrílico, residiendo la
- 30.



ventaja en que se puede operar con disoluciones acuosas de nitrilo acrílico cuya concentración en este material puede ser variada dentro de amplios límites.

- Por regla general, se utiliza una mezcla de
5. reacción que contiene un 5 hasta 98% en peso, de nitrilo acrílico, ventajosamente un 20 hasta 98% en peso y especialmente un 40 hasta 90% en peso, siendo conveniente emplear mezclas capaces de formar una fase líquida homogénea. Puede operarse tanto con disoluciones de nitrilo acrílico en agua como con disoluciones de agua
10. en nitrilo acrílico. Por regla general, la cantidad de agua contenida en la mezcla de reacción está comprendida entre el 1 y el 94% en peso, preferentemente entre el 5 y el 35% en peso.
15. Como sales conductoras, se emplean, como de costumbre, materiales cuyos cationes poseen un elevado potencial de separación. En el caso de elevarse la densidad de corriente a 10 amperios por dm^2 , los cationes deben tener, en una solución acuosa 1 molar, preferentemente un potencial de separación (potencial de reducción) más negativo que $-2,0 \text{ V}$ (referido al electrodo de hidrógeno normal). En este respecto, son apropiadas por ejemplo las sales de bases cuaternarias del amonio, pudiéndose asimismo emplear sales alcalinas y alcalino-
20. térreas, ya que a concentraciones reducidas, su potencial de separación es desplazado hacia valores negativos. En cuanto a los aniones de estas sales, entran en consideración sobre todo aquellos materiales de ninguna o por lo menos muy difícil oxidabilidad, tales como los sulfatos,
25. sulfatos monoalquílicos, fluoruros, tetraflúorboratos,
- 30.



- flúorsulfonatos y percloratos. Entran en cuenta como sales conductoras por ejemplo: Etilsulfato, tetraetilamónico, metilsulfato tetrametilamónico, sulfato bis-tetraetilamónico, fluoruro tetraetilamónico, sulfato trietilcarbetoimetilamónico, flúorsulfonato tetraetilamónico, sulfato de litio, perclorato de litio, perclorato de sodio, tetraflúorborato de magnesio y p-toluolsulfonato de bario. En vista del hecho de que por adsorción específica en el cátodo, las sales tetraalquilamónicas aumentan la sobretensión de hidrógeno del cátodo, conviene emplear mezclas de estas sales con sales alcalinas o alcalinotérreas. Se utilizan preferentemente sales con aniones cuyo potencial de oxidación es más elevado que el del ión cloruro.
5. Por regla general, se opera con reducidas concentraciones de la sal conductora, comprendidas por ejemplo entre aproximadamente el 0,05 y el 5% en peso, especialmente entre el 0,1 y el 1% en peso. Gracias a la posibilidad de operar con concentraciones tan bajas, no hay inconveniente en utilizar sales de solubilidad relativamente difícil, mientras que el número de sales conductoras utilizables en los procedimientos conocidos es muy limitado por exigirse de ellas una elevada solubilidad en el electrólito. Estas sales de difícil solubilidad utilizables en las reacciones realizadas en el dispositivo conforme a la presente invención, por ejemplo sulfatos y fluoruros, tienen además la ventaja de que son más baratas y/o originan en menor grado reacciones secundarias desfavorables. A estas concentraciones reducidas, el empleo de percloratos no implica ningún peligro.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- Se opera con los valores pH usuales comprendidos entre 5 y 11, ventajosamente entre 6 y 10. Para regular el pH, se pueden añadir aminas terciarias o aminas secundarias cíclicas, bases cuaternarias del amonio, ácidos débiles o sustancias tampón, especialmente sustancias débilmente básicas o débilmente ácidas, cuyos cationes no se descarguen sino a elevados potenciales de separación, tales como los fosfatos tetraalquilamónicos, Los sulfatos alquilamónicos ácidos, los hidróxidos tetraalquilamónicos o los hidróxidos alquilarilamónicos, dándose la preferencia a la trietilamina, la piperacina, la morfolina, la piperidina o disoluciones acuosas aproximadamente 3 M de hidróxido tetraetilamónico o hidróxido tetrametilamónico. En el transcurso de la reacción, el valor pH se desplaza paulatinamente hacia valores más bajos. Si el caso lo requiere, se puede añadir pequeñas cantidades de bases para mantener constante el pH, durante la reacción.
- 5.
- 10.
- 15.

- Por regla general, se puede llevar a cabo la reacción sin emplear otros disolventes o diluyentes; sin embargo, resulta a veces conveniente añadir disolventes polares para obtener una concentración determinada de nitrilo acrílico o de agua en la mezcla de reacción. En este respecto, son apropiados por ejemplo: el acetónitrilo, el dioxano, el tetrahidrofurano, el éter monometílico del glicol; el éter diisopropílico, la dimetilformamida, la monometilformamida y los alcoholes inferiores, tales como el metanol, el etanol o el isopropanol. En el caso de emplear disolventes, su contenido en el electrólito está generalmente comprendido entre el 2 y el 30% en peso.
- 20.
- 25.
- 30.



- Conviene añadir a la mezcla de reacción pequeñas cantidades de una sustancia de más fácil oxidabilidad anódica que la sal conductora, el nitrilo acrílico o el adipodinitrilo. Esta medida imposibilita la reacción secundaria de oxidación anódica de los productos de partida o de reacción, la cual da lugar a una merma del rendimiento. Entre las sustancias apropiadas para este efecto figuran por ejemplo los alcoholes inferiores, especialmente el metanol y el isopropanol, los aldehidos inferiores y la hidroxilamina. La mezcla de reacción contiene esta sustancia en cantidades comprendidas convenientemente entre el 5 y el 30% en peso. Si la oxidación del metanol consumiese la totalidad del oxígeno formado normalmente en el transcurso de la reacción, se necesitarían unos 100 g de metanol por cada kg de adipodinitrilo. En cuanto al material del que están hechos los electrodos, el nuevo procedimiento no se diferencia de los procedimientos conocidos. Los cátodos empleados deben presentar una elevada sobretensión de hidrógeno y están hechos por ejemplo de latón o hierro recubierto con plomo o cadmio, de cobre recubierto con una aleación de plomo y talio o cobre amalgamado, o de plata amalgamada.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

El material del que están hechos los ánodos debe ser lo más insoluble posible y resistente a la corrosión. Se opera por ejemplo con ánodos de platino, platino-iridio, platino-rodio o titanio o tántalo platinados, además rejillas de níquel recubiertas con bióxido de plomo u óxido de talio, y rejillas de titanio revestidas con carburo o nitrito titánico.

- 25.
30. Sorprende el hecho de que al emplear los electro-



dos conforme a la presente invención, las pérdidas debidas a un efecto de descomposición anódica, especialmente en el caso de utilizar ánodos de platino, de platino-rodio y de platino-iridio, resultan considerablemente menores que en los dispositivos conocidos.

5.

Por regla general, se opera con densidades de corriente del orden de entre 1 y 200 A/dm², preferentemente 5 y 50 A/dm², asciendo las tensiones de la célula a valores comprendidos entre 4,5 y 15 V.

10.

La reacción se verifica generalmente a presión normal y temperaturas de entre 0 y 50°C, especialmente 25 y 35°C.

15.

Empleando electrodos oscilantes, la reacción puede transcurrir en estado "casi-estacionario", ya que el movimiento oscilante provoca un transporte suficiente del material, especialmente si el dispositivo va provisto de los llamados "discos de bomba". Tanto en el sistema casi-estacionario como en el de reflujo o recirculación, la cantidad de la mezcla de reacción descargada y llevada a los tratamientos posteriores debe

20.

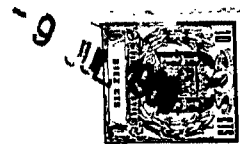
corresponder a la cantidad de material introducido en el aparato, eligiéndose los tiempos de permanencia ventajosamente de manera que se alcance un grado de conversión comprendido entre el 10 y el 60%, preferentemente

25.

entre el 15 y 30%. De esta forma se evitan las pérdidas de productos debidas a reacciones de oxidación anódica.

30.

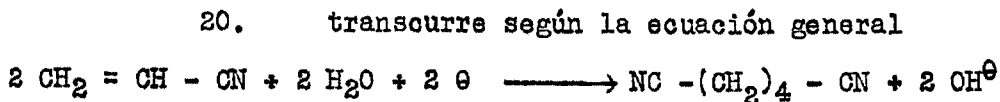
La mezcla de reacción se purifica según los métodos usuales, por ejemplo mediante extracción selectiva de las sustancias orgánicas con ayuda de un disolvente apropiado, o por extracción de la sal conductora



- contenida en la mezcla de reacción, con ayuda de agua, seguida de una destilación fraccionada de la fase orgánica. Gracias a la reducida cantidad de sal contenida en el electrólito, el tratamiento ulterior resulta mucho más fácil que en los procedimientos conocidos, ya que la mezcla de reacción puede destilarse sin previa eliminación de las sales conductoras, cuya recuperación del residuo de destilación o de las disoluciones acuosas, según los métodos usuales, no presenta dificultades algunas. Una ventaja del procedimiento conforme a la presente invención reside en que incluso en el caso de operar con disoluciones de nitrilo acrílico pobres en agua, que contienen por ejemplo menos de un 5% de agua, no se obtiene o se obtiene sólo cantidades mínimas de nitrilo acrílico polímero.

Ejemplo 1:

En este ejemplo, se describe como reacción catódica la hidrodimerización electroquímica de nitrilo acrílico para obtener dinitrilo adípico, reacción que transcurre según la ecuación general



- Una rejilla de latón cuadrada, plomada por vía galvánica (grueso de la capa: 35 μ) y amalgamada posteriormente, con un número de mallas de 400/cm², actúa de cátodo en el dispositivo conforme a la presente invención. Una rejilla de platino-iridio (90/10 %) de las mismas dimensiones, con 1024 mallas/cm², sirve de ánodo. Estas dos rejillas están separadas por un papel de fibra de vidrio con poros gruesos, de 0,1 mm de grosor. Este par de electrodos se encuentra fijado, en posición horizontal,



- en una célula de polietileno de forma que el cátodo se halla arriba. Dos modelos cruciformes de chapa de titanio (1 mm de grueso) colocados sobre las superficies exteriores de las rejillas, sirven para mantener mínima la distancia entre las rejillas. Durante la electrólisis, la mezcla de reacción hecha recircular por medio de una bomba centrífuga KPG pasa por el sistema de abajo hacia arriba. La superficie libre de los electrodos asciende a 0,85 dm².
5. La tubería de recirculación va provista de un refrigerador refrigerado por agua, un termómetro, un electrodo de vidrio y un embudo cuentagotas con trietilamina. Los gases desprendidos por el ánodo salen del sistema después de atravesar un refrigerador refrigerado con salmuera.
10. Para poner en marcha la electrólisis, se introducen en el aparato 1000 g de una mezcla constituida por un 81,5% en peso de nitrilo acrílico, un 10% en peso de metanol, un 8% en peso de agua y un 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 17,0 A, que corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 30°C, y a un pH de 7. En el transcurso de la electrólisis, se añaden en total 7 g de trietilamina para regular el valor pH. La tensión de la célula asciende al principio a 7,5 V, después de pasado la mitad de tiempo previsto para la electrólisis, a 7,8 V, y al final, a 8,0 V. Se para el proceso electrolítico al cabo de 4,86 horas, las cuales corresponden a una conversión teórica de corriente del 20,0%. El tratamiento posterior del producto de electrólisis consiste en un proceso de lavado con 100 g de agua y una destilación fraccionada de la fase orgánica.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Mediante un análisis gas-cromatográfico, se determinan los siguientes valores del rendimiento, referido al nitrilo acrílico transformado:

- 70% adipodinitrilo (ADN)
- 5. 5% propionitrilo
- 0,8% éter bis- β -cianoetílico
- 0,4% β -oxi-propionitrilo
- 0,6% dinitrilo succínico
- 3,6% otros productos
- 10. 19,6% polímeros.

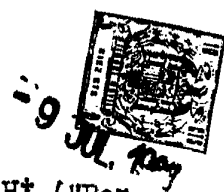
Los rendimientos respecto a la cantidad de corriente eléctrica introducida, ascienden a:

- 80% con respecto al adipodinitrilo (ADN)
- 11,4% con respecto al propionitrilo.

- 15. A una tensión media de la célula de 7,8 V, se calcula un consumo de energía de 4,64 KWh/kg ADN. En estas condiciones, los rendimientos por unidad de espacio y tiempo ascienden a 22 g de ADN/l.h, respecto al volumen total de la mezcla de reacción, o bien a 32 kg/l.h, respecto al volumen que se encuentra en el espacio entre el ánodo y el cátodo.
- 20.

A título de comparación, indicamos a continuación el resultado de un ensayo realizado en una célula electrolítica clásica con diafragma.

- 25. Una placa de plomo amalgamada de colocación horizontal (superficie = 0,42 dm²) sirve de cátodo, mientras que como ánodo se emplea una rejilla de platino del mismo tamaño dispuesta en paralelo a la placa de plomo mencionada. Los electrodos están separados por un diafragma en forma de una membrana intercambiadora
- 30.



- de cationes de 0,8 mm de grueso, en la forma H^+ ("Permaplex" de la casa Permutit). La distancia entre el cátodo y el diafragma es de 7 mm, y la entre el ánodo y el diafragma, de 2 mm. Para poner en marcha la electrólisis, se introducen en la zona catódica 500 g de una mezcla constituida por un 65% en peso de nitrilo acrílico, un 14% en peso de agua, un 7% en peso de metanol y un 14% en peso de etilsulfato tetraetilamónico. En la zona del ánodo se encuentran 150 g de un ácido sulfúrico acuoso al 2%. La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 8,4 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 35°C, y ascendiendo el pH a 8. La tensión de la célula se eleva a 19 V. En el momento de alcanzada una conversión teórica de corriente del 20%, se interrumpe la reacción para someter el producto a los tratamientos posteriores, es decir a una extracción combinada con agua y toluol y una destilación fraccionada de la fase orgánica. Los rendimientos, referidos al nitrilo acrílico transformado, son los siguientes:
- 20. 83 % adipodinitrilo (ADN)
 - 3,4 % propionitrilo
 - 1,0 % éter bis- β -cianoetílico
 - 0,3 % β -oxi-propionitrilo
 - 25. 2,5 % otros productos
 - 9,8 % polímeros.
- Los rendimientos, respecto a la cantidad de corriente eléctrica introducida, ascienden a:
- 30. 85 % respecto al adipodinitrilo (ADN)
 - 7,0 % respecto al propionitrilo.



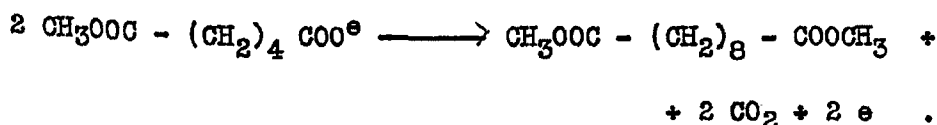
A la tensión de la célula indicada, se calcula un consumo de energía de 11,1 KWh/kg ADN. En estas condiciones, los rendimientos por unidad de espacio y tiempo ascienden a 26 g ADN/l.h, respecto al volumen total de los electrolitos, y a 0,34 kg ADN/l.h, respecto al volumen que se encuentra en el espacio entre el ánodo y el cátodo.

5.

Ejemplo 2:

10.

En este ejemplo, se describe como reacción anódica la condensación electroquímica ("síntesis de Kolbe") del éster monometílico de ácido adípico (HE) para obtener éster dimetílico de ácido sebácico (SE), reacción que transcurre según la ecuación general:



20.

Como ánodo, se emplea una rejilla redonda de platino-iridio (90/10%) con 250 mallas por cm², la cual está fijada en un bastidor de cloruro de polivinilo, junto con una rejilla de níquel del mismo tamaño y número de mallas que sirve de cátodo. En el espacio entre los dos electrodos se encuentra un papel de fibra de vidrio con poros gruesos (0,1 mm de grosor) o un tejido de perlón de mallas finas. Este conjunto, que presenta una superficie libre de 30 cm², se sumerge verticalmente en la mezcla de reacción que se encuentra en un recipiente cilíndrico de vidrio. El fuerte desarrollo de gases en ambos electrodos durante la electrólisis permite prescindir en este caso de bombas para empujar la mezcla de reacción a través del sistema.

25.

30.

Para poner el proceso electrolítico en



- marcha, se introducen 600 g de una mezcla de reacción obtenida añadiendo lentamente y gota a gota, 81 g de una disolución de metilato sódico al 30% en peso en metanol a una mezcla de 240 g de HE y 279 g de metanol.
5. La mezcla contiene, por consiguiente, un 40% de HE del que un 30% se encuentra en estado neutralizado. Se conduce una corriente de 6,0 A ($j = 20 \text{ A/dm}^2$) por 5 horas y 30 minutos (Temperatura = 35°C) a través del sistema. En el transcurso de la electrólisis, se añaden en total,
10. gota a gota, otros 50 g de HE a la mezcla de reacción. Al principio de la electrólisis, el valor pH se eleva a 6,2, y al final, a 7,5. La conversión teórica de la corriente, respecto al HE libre, asciende al 90%; la tensión de la célula se eleva a 11 voltios. El producto de la electrólisis se somete a los siguientes tratamientos posteriores:
15. extracción con hexano, tratamiento de la fase hexano con una disolución molar de bicarbonato sódico hasta cesar el desarrollo de gases (CO_2), eliminación del hexano y análisis gas-cromatográfico del residuo. El rendimiento
20. de SE resulta ser del 74,6%, respecto al HE transformado. El rendimiento de la corriente asciende al 55,3%. Se calcula un consumo de energía de 4,62 kWh/kg SE. En estas condiciones, los rendimientos por unidad de espacio y tiempo ascienden a 22 g/l.h, respecto al volumen total
25. de la mezcla de reacción, y a 4,7 kg/l.h, respecto al volumen que se encuentra en el espacio entre el ánodo y el cátodo.

A título de comparación, se indica a continuación el resultado de un ensayo análogo realizado en una célula

30. electrolítica clásica, en la que un ánodo cuadrado de chapa



- de platino está dispuesto verticalmente entre dos ~~casos~~ ^{cajas} todos de chapa de níquel. La distancia asciende en cada caso a 7 mm. A 20 A/dm², la tensión de la célula se eleva a 26 voltios. Los rendimientos de material y corriente, respecto al éster sebácico resultan ser del 75% y 48%, respectivamente, ascendiendo el consumo de energía, por lo tanto, a 12,6 kWh/kg SE. Los rendimientos por unidad de espacio y tiempo se elevan, según la definición arriba indicada, a 19 g/l.h, o sea 0,59 kg/l.h.
- 5.
10. Ejemplo 3:
- El par de electrodos está dispuesto en posición horizontal en una célula electrolítica 1 (véase la figura 3) de vidrio provista de una tapa de polietileno 21. Este par de electrodos está formado por una rejilla catódica circular 1 a (rejilla de latón amalgamada y recubierta, por vía galvánica, con una capa de plomo de 30 u de grosor; 1500 mallas/cm²) y una rejilla anódica 1 b de dimensiones idénticas (aleación de platino-rodio (90/10), 1024 mallas/cm²), separadas por un papel de fibra de vidrio 22 con poros gruesos, de 0,1 mm de grosor. Dos cuerpos 3 de polipropileno, de forma de ruedas de rayos (véase la figura 1) aprietan las rejillas una contra la otra y las mantienen fijas en el extremo inferior del eje 4 del vibrador. Los manguitos metálicos 2 constituyen la conexión eléctrica de las rejillas al eje 4 del vibrador que actúa de conductor de la electricidad y al flexible 11. Gracias a la membrana de goma 24, la entrada en la célula del eje del vibrador fijado en un vibrador 23 (100 cps/40 W) está cerrada de manera estanca a gases. El aparato va
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. provisto además de un electrodo de vidrio 25, un termómetro 26, un embudo cuentagotas 27 y un conducto de descarga de gases desprendidos por encima de un refrigerador de reflujo 28. En vista de la necesidad de mantener refrigerada la célula, ésta se encuentra en un baño de agua corriente (no representado en la figura).

10. Para comenzar la electrólisis, se introducen en la célula 500 g de una mezcla constituida por un 66% en peso de nitrilo acrílico, un 20% en peso de dioxano, un 8% en peso de agua, un 5% en peso de metanol y un 1% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. El vibrador se mueve con una amplitud de 0,5 mm. Añadiendo 0,5 g de ácido acético glacial y 1,5 g de trietilamina por medio del embudo cuentagotas 26, se regula el pH en 8,2.

15. La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 6,0 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 25 A/dm², respecto a la superficie libre de la rejilla, de 24 cm². El valor pH se mantiene constante añadiendo en total 8 g de trietilamina en el transcurso de la electrólisis. Se opera a una temperatura de 25°C. Al principio, la tensión de la célula se eleva a 7,5 V, al cabo de 1 hora, a 7,5 V, al cabo de 2 horas, a 7,4 V, al cabo de 3 horas, a 7,4 V y al cabo de 3,5 horas de electrólisis, a 7,4 V. En el transcurso de un tiempo de electrólisis de 3,5 horas, se alcanza un grado de conversión teórico del 12,5%, respecto al nitrilo acrílico empleado.

20. La mezcla de reacción se purifica a continuación, lavando con 100 g de agua y llevando a cabo una destilación fraccionada de la fase orgánica.

30.



Los rendimientos, respecto al nitrilo acrí-
lico transformado, son los siguientes: 62,3% de dinitri-
lo adípico, 11,8% de propionitrilo y 13,6% de residuo.

Los rendimientos de la corriente ascienden al
5. 62%, respecto al dinitrilo adípico y al 24%, respecto al pro-
pionitrilo.

En el caso de realizar el mismo ensayo a un pH
de 7,3, los rendimientos resultan ser los siguientes: 61,2%
de dinitrilo adípico, 13,8% de propionitrilo y 15,6% de re-
10. siduo. Los rendimientos de la corriente respectó al dini-
trilo adipínico ascienden al 61%, y respecto al propio-
nitrilo, al 27%.

Ejemplo 4:

En la célula electrolítica descrita en el
15. ejemplo 3 (véase la figura 3) se introducen 500 g de
una mezcla constituida por un 71% en peso de nitrilo
acrílico, un 20% en peso de dioxano, un 8% en peso de
agua y un 1% en peso de p-toluolsulfonato tetraetilamó-
nico. La electrólisis se verifica a una intensidad de co-
20. rriente de 6 A, la cual corresponde a una densidad de co-
rriente de 25 A/dm², a 25°C, elevándose el pH a 8. Al
principio de la electrólisis, la tensión de la célula
asciende a 8,1 V, al cabo de 2 horas, a 8,0 V y al cabo
de 4,0 horas, a 7,9 V. Un grado de conversión teórico del
25. 13,3% corresponde a un período de electrólisis de 4 horas.
Después de someter la mezcla de reacción a los tratamien-
tos posteriores de purificación descritos en el ejemplo 1,
se comprueban los siguientes rendimientos, respecto al ni-
trilo acrílico transformado:
30. 60,0 % dinitrilo adípico

- 2,1 % propionitrilo
- 3,5 % éter β, β' -bis-cianoetílico
- 26,6 % residuo.



5. El rendimiento de la corriente eléctrica asciende al 80%, respecto al dinitrilo adípico, y al 6%, respecto al propionitrilo.

Ejemplo 5:

10. En la célula electrolítica descrita en el ejemplo 3 (véase la figura 3) se introducen 400 g de una mezcla constituida por un 81,5% en peso de nitrilo acrílico, un 10% en peso de metanol, un 8% en peso de agua y un 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 6 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 30°C y a un pH de 8,5. Al principio de la electrólisis, la tensión de la célula se eleva a 8,3 V, al cabo de 3 horas, a 8,2 V y al cabo de 5 horas y 20 minutos, a 8,0 V. Una duración de la electrólisis de 5 horas corresponde a una conversión teórica del 19,4%, respecto
15. al nitrilo acrílico. Para mantener constante el valor pH, se añaden en total 4,0 g de trietilamina, en el transcurso de la electrólisis. Después de someter los productos de reacción a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 1, se comprueban los siguientes valores de
20. rendimiento, respecto al nitrilo acrílico transformado:
- 62,5 % de dinitrilo adípico
 - 9,3 % de propionitrilo
 - 0,3 % de éter β, β' -bis-cianoetílico
 - 20,6 % de residuos.

30. Los rendimientos de la corriente ascienden al 61%,



respecto al dinitrilo adípico, y al 18%, respecto al propionitrilo.

Ejemplo 6:

5. En la célula electrolítica descrita en el ejemplo 3 (véase la figura 3) se introducen 500 g de una mezcla constituida por un 66% en peso de nitrilo acrílico, un 20% en peso de dimetilformamida, un 5% en peso de metanol, un 8% en peso de agua y un 1% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se verifica a una
10. intensidad de corriente de 6 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 25 A/dm², a 25°C y a un pH de 8,0. Al principio, la tensión de la célula se eleva a 8,7 V, al cabo de 2 horas, a 8,7 V, y al cabo de 4,0 horas, también a 8,7 V. La conversión teórica lograda
15. en el transcurso de 4 horas, asciende a un 14,4%, respecto al nitrilo acrílico utilizado. Después de someter los productos de reacción a los tratamientos posteriores de purificación descritos en el ejemplo 3, se comprueban los siguientes valores del rendimiento, respecto al nitrilo
20. acrílico transformado:
- 62,1% dinitrilo adípico
 - 6,2% propionitrilo
 - 2,3% éter β,β'-bis-cianoetílico
 - 0,4% dinitrilo succínico
25. 14,7% residuos.

Los rendimientos de la corriente eléctrica respecto al dinitrilo acrílico ascienden al 67%, y respecto al propionitrilo, al 13%.

Ejemplo 7:

30. En la célula electrolítica descrita en el



ejemplo 3 (véase la figura 3) se introducen 400 g de una mezcla constituida por un 76,5% en peso de nitrilo acrílico, un 15% en peso de metanol, un 8% en peso de agua y un 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. En este caso, el par de electrodos se mantiene en vaivén con ayuda de una excéntrica cuya frecuencia no excede los 20 cps (amplitud = 1 mm). La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 7 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 35°C y a un pH de 7,5. El valor pH se mantiene constante durante la electrólisis mediante adición de 7 g de disolución acuosa 2,8 m de hidróxido tetraetilamónico.

La tensión de la célula está comprendida entre 10 y 9 V. Se interrumpe la electrólisis después de 4,42 horas, es decir en el momento de haberse alcanzado un grado de conversión teórico del 20,0%.

Después de someter el producto a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 3, se comprueban los siguientes valores del rendimiento, respecto al nitrilo acrílico transformado: 63,0 % dinitrilo adípico

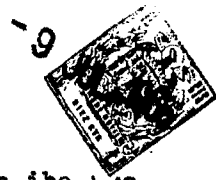
9,7 % propionitrilo

19,0 % residuos.

Los rendimientos de la corriente eléctrica ascienden al 63%, respecto al dinitrilo adípico, y al 15%, respecto al propionitrilo.

Ejemplo 8:

También en este caso, se empleó la célula electrolítica descrita en el ejemplo 3, pero con la diferen-



cia, de que la rejilla anódica de platino-rodio iba provista de una capa de 24 μ de grueso de bióxido de plomo (modificación β) depositada por un efecto de disociación anódica. Para poner en marcha el proceso electrolítico, se

5. introdujeron en la célula 400 g de una mezcla constituida por un 96% en peso de nitrilo acrílico, un 3,5% en peso de agua y un 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico.

La electrólisis se verificó a una intensidad de corriente de 6 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 40°C y un valor pH de 7,0. Mediante adición de 6 g de trietilamina, el pH se mantuvo constante durante la electrólisis entera. La tensión de la célula ascendió a un valor comprendido entre 5,4 y 7,5 V. Se interrumpió

10. la electrólisis en el momento de alcanzado un grado de conversión teórico de la corriente del 20,0%, es decir después de 6,47 horas. Después de someter los productos a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 3, se comprobaron los siguientes valores del rendimiento, respecto al nitrilo acrílico transformado:

20. 62,3 % dinitrilo adípico
15,0 % propionitrilo
17,0 % de residuos.

Rendimientos de la corriente: 52% en cuanto a dinitrilo adípico, 25%, en cuanto a propionitrilo. El ánodo recubierto de bióxido de plomo no ha sufrido ninguna variación

25. durante el ensayo.

Ejemplo 9:

En la célula descrita en el ejemplo 3 y provista del ánodo de bióxido de plomo mencionado en el ejemplo 8 se introducen 400 g de una mezcla constituida por un 81,5%

30.



- en peso de nitrilo acrílico, un 10% en peso de metanol, un 8% en peso de agua y un 0,5 % en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se verifica a una intensidad de corriente de 18 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 60 A/dm², a 35°C y a un pH de 7,5.
5. En vista de la necesidad de refrigerar la célula electrolítica, se coloca ésta en un baño de agua helada. Mediante adición de 5 g de trietilamina, se mantiene el valor pH constante durante la electrólisis entera. La tensión de la
10. célula está comprendida entre 10,5 y 10 V. El proceso de electrólisis se interrumpe después de 1,92 horas, es decir en el momento de haber alcanzado un grado de conversión de corriente teórico del 20,9%. Después de someter los productos a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 3, se comprueban los siguientes rendimientos, respecto
15. al nitrilo acrílico transformado:
- 64,0 % dinitrilo adípico
 - 20,9 % propionitrilo
 - 8,1 % residuo.
20. Los rendimientos de la corriente ascienden al 53%, respecto al dinitrilo adípico, y al 34%, respecto al propionitrilo. El ánodo recubierto de bióxido de plomo no ha sufrido ninguna variación durante la electrólisis.
- Ejemplo 10:
25. En la célula electrolítica descrita en el ejemplo 3 y provista del ánodo de bióxido de plomo mencionado en el ejemplo 8 se introducen 400 g de una mezcla constituida por un 72,5% en peso de nitrilo acrílico, un 20% en peso de isopropanol, un 7% en peso de agua y un 0,5% en peso
30. de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se veri-



- fica a una intensidad de corriente de 6 A, la cual corresponde a una densidad de corriente de 20 A/dm², a 35°C y a un valor pH de 8,5. Mediante adición de 9 g de una disolución acuosa 2,6 m de
5. hidróxido tetraetilamónico, el pH se mantiene constante durante la reacción electrolítica entera. La tensión de la célula está comprendida entre 5,9 y 6,1 V. Se interrumpe el proceso después de 4,90 horas, es decir en el momento de alcanzado un grado de conversión de corriente teórico del 20,0%. Después de someter los productos electrolizados a los tratamientos posteriores descritos en el ejemplo 3, se comprueban los siguientes rendimientos respecto al nitrilo acrílico transformado:
- 10.
15. 78,0 % de dinitrilo adípico
1,7 % de propionitrilo
15,7 % de residuo.

Los rendimientos de la corriente eléctrica ascienden al 87%, en cuanto al dinitrilo adípico, y al 4%, en cuanto al propionitrilo. El ánodo recubierto con bióxido de plomo no ha sufrido ninguna variación durante el ensayo.

20.

Ejemplo 11:

- Se procede según lo descrito en el ejemplo 1, prescindiendo sin embargo, de la bomba cetrífuga para transportar la mezcla de reacción a través de los electrodos, en vez de la cual se introduce en la parte inferior de la célula electrolítica un pistón que se mueve en un cilindro de forma estanca a líquidos.
- 25.
- 30.



La frecuencia del movimiento pulsatorio del pistón transmitido al electrólito es de 20 cps. En la proximidad inmediata del par de electrodos, la oscilación del líquido tiene una amplitud de 3 mm. En las condiciones de reacción descritas en el ejemplo 1, se logran en el nuevo dispositivo rendimientos idénticos, respecto a la corriente y el material empleados.

Ejemplo 12:

El proceso se realiza en la célula electrolítica con vibrador descrita en el ejemplo 3 (véase la figura 3), empleando un par de electrodos cuyo cátodo es una rejilla de latón plomada y ligeramente amalgamada (400 mallas/cm²) y cuyo ánodo es una chapa desplegada de titanio platinada, recubierta con una capa de 24 μ de grueso de bióxido de plomo (modificación β) (0,3 mm de grueso, 13 mallas/cm², capa de platino: 8 μ). Los electrodos están separados por un vellón de fibra de vidrio de 0,15 mm de grueso. Para comenzar la electrólisis, se introduce en la célula una mezcla de un 72,5% en peso de nitrilo acrílico, un 20% en peso de isopropanol, un 7% en peso de agua y un 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se verifica en las siguientes condiciones: $j = 20 \text{ A/dm}^2$ ($i = 7 \text{ A}$), 35°C, pH = 7,5, regulado con hidróxido tetraetilamónico (consumo: 0,6 mmol por Ah), grado de conversión: 20%. La tensión de la célula asciende a 7,5 V, durante el proceso de electrólisis. Se obtienen los siguientes resultados: Rendimientos respecto al material empleado: AND 83%, PN 4%; Rendimientos respecto a la cantidad de corriente eléctrica empleada: ADN 70%, PN 6%. La capa de bióxido de plomo sobre el ánodo



no ha sufrido ninguna variación durante el proceso electrolítico.

Ejemplo 13:

- En este ejemplo se describen los resultados de una operación continua e ininterrumpida de 190 horas. Seis pares de electrodos de 88 mm de diámetro conectados en serie están dispuestos a una distancia de cada vez 100 mm en un eje común de un vibrador de titanio (véase la figura 2). Cada par de electrodos está integrado por los siguientes elementos: Rejilla de latón plomada por vía galvánica y ligeramente amalgamada, 400 mallas/cm², como cátodo. Vellón de fibra de vidrio impregnado con una dispersión de Teflon al 1%, 0,15 mm de grueso, como capa intermedia. Rejilla de platino-rodio (90/10), 1024 mallas/cm², cubierta con una capa de 24 μ de bióxido de plomo (modificación β), como ánodo. La mezcla de reacción tiene la siguiente composición: 70% en peso de nitrilo acrílico, 22,5% en peso de isopropanol, 7% en peso de agua, 0,5% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. Condiciones de electrólisis:
- $i = 8$ A, que corresponde a $j = 20$ A/dm², pH = 7, temperatura = 35°C. La tensión total es de 51 V, que corresponde a una tensión de 8,5 V en cada par de electrodos. La frecuencia del vibrador asciende a 50 cps, la amplitud, a 1,1 mm. La conversión teórica de la corriente del 30% lograda después de un período inicial de 18,8 horas, se mantiene constante a partir de este momento añadiendo cada hora 0,45 kg de la mezcla de reacción y eliminando continuamente la cantidad equivalente del sistema. Durante la electrólisis, el consumo de hidróxido tetraetilamónico (como disolución



acuosa 1,7 molar) asciende a 0,56 mmol/Ah.

5. El tratamiento posterior de los productos de la electrólisis consiste en un proceso de destilación directa en un evaporador de película que cae, seguido de un proceso de destilación del producto descargado del fondo del evaporador, a presión reducida (3 Torr, 136°C). De esta forma, se obtiene un adipodinitrilo cuya pureza asciende al 98,9% y que se purifica a continuación, por cristalización continua, hasta presentar un grado de pureza superior al 99,9 %.

Rendimientos de material: ADN 80%, FN 2%; rendimientos respecto a la corriente empleada: ADN 67%, FN 3,5%.

Los electrodos no han sufrido ninguna variación en el transcurso de las 190 horas de la operación.

15. N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 9 de julio de 1965, B 82 757 y 13 de enero de 1966, B 85 386, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Dispositivo para la realización de reacciones electroquímicas"; caracterizándose por lo siguiente:
- 30.



5. 1.- Dispositivo para la realización de reacciones electroquímicas, en un electrólito, caracterizado porque va provisto de uno o varios pares de electrodos permeables para líquidos, entre cuyos electrodos existe una distancia inferior a 1 mm.
10. 2.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque va provisto de pares de electrodos cuyos electrodos están separados por un aislador permeable para líquidos.
15. 3.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque va provisto de elementos productores de un movimiento relativo tal que el electrólito llegue en contacto con el par o los pares de electrodos.
20. 4.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque va provisto de elementos que permitan poner el electrólito y el par o los pares de electrodos en un movimiento relativo tal que el electrólito pase a través del par o los pares de electrodos.
25. 5.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque va provisto de elementos que permitan poner el electrólito y el par o los pares de electrodos en un movimiento relativo tal que el electrólito pase a través del par o bién los pares de electrodos en forma de una corriente pulsante.
30. 6.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la entrada y salida del electrólito están dispuestas de manera de provocar el paso de la corriente del electrólito a través de cada electrodo.



7.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque va provisto de elementos que permitan hacer oscilar el electrólito.

5. 8.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque va provisto de pares de electrodos que se ponen en movimiento oscilante.

9.- Dispositivo según las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizado porque va provisto de 2 hasta 100 pares de electrodos.

10. 10.-Dispositivo para la realización de reacciones electroquímicas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

15. Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

9 JUL 1966

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: A. GARCIA BRAVO

**ESCALA
VARIABLE**

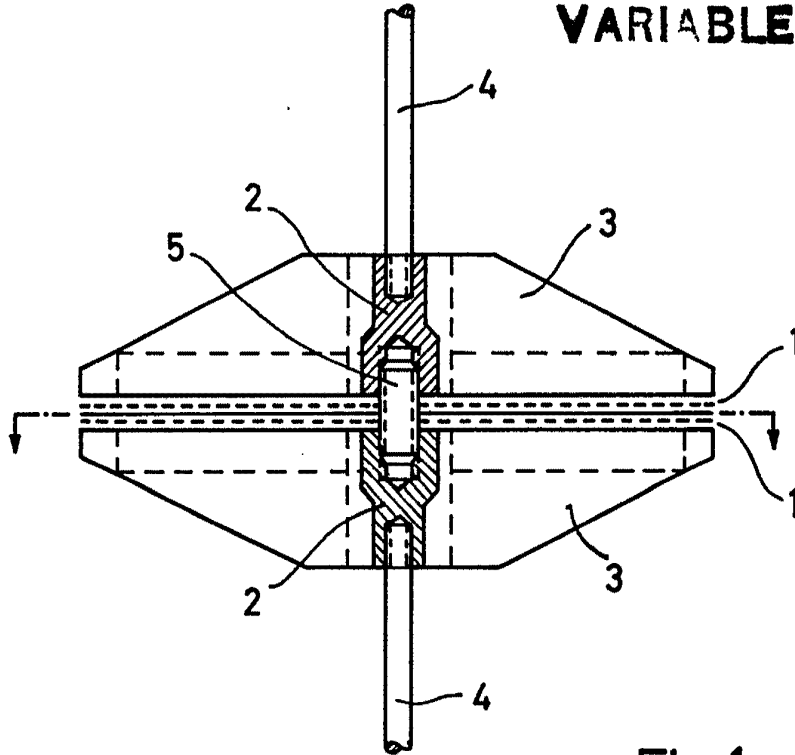
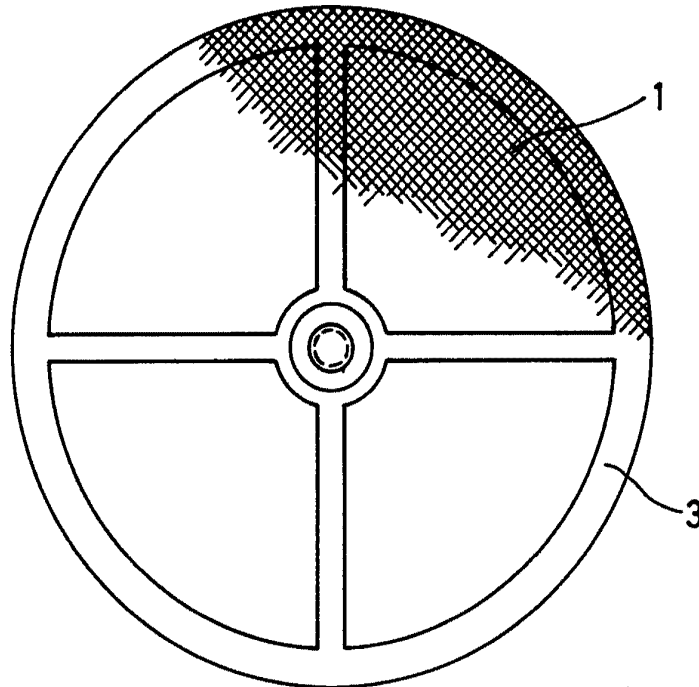


Fig. 1

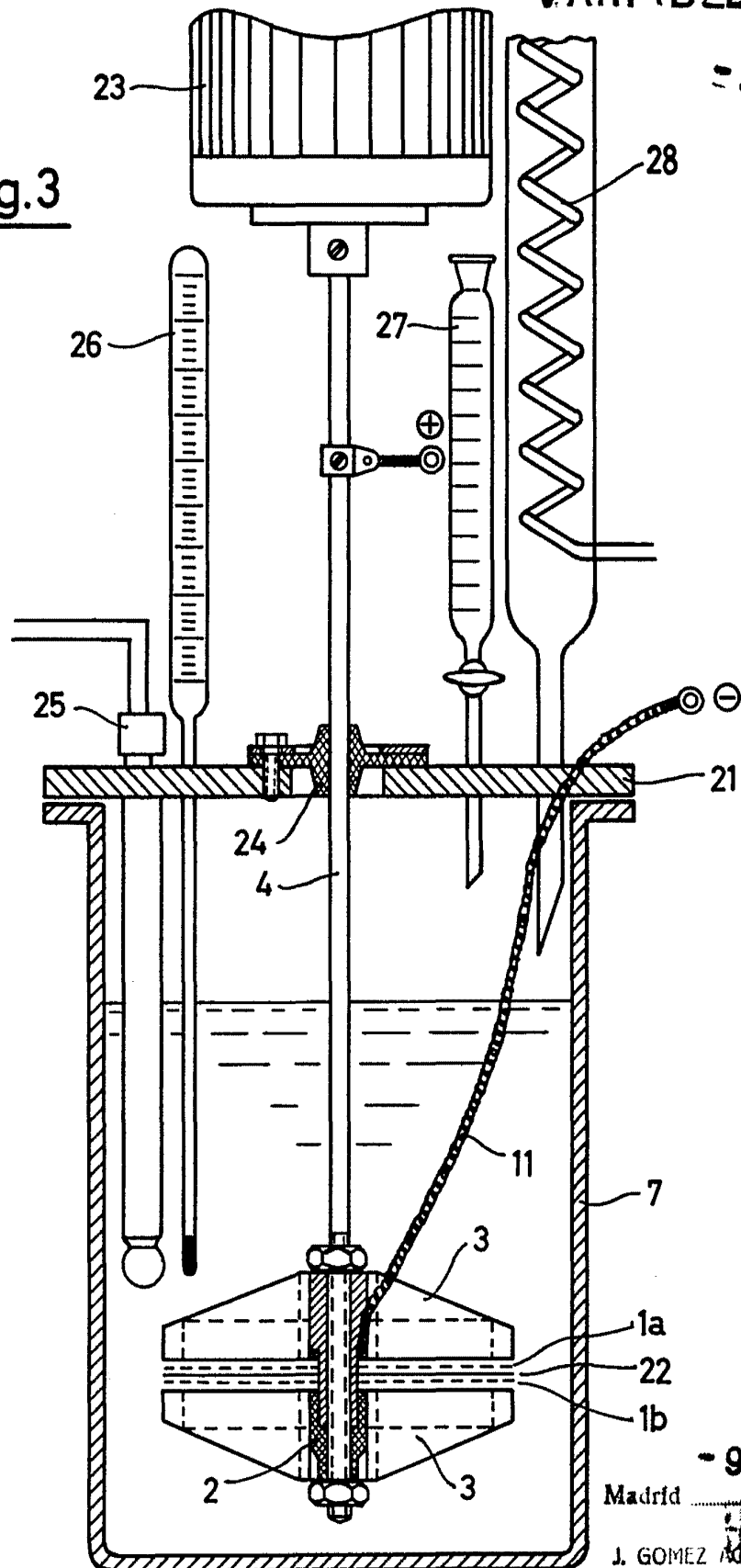


Madrid - 9 JUL 1906

J. GOMEZ ACOSTA, A. MADRIT
p. p. Firmador A. G. BRAVO

ESCALA
VARIABLE

Fig. 3



- 9 JUL. 1900

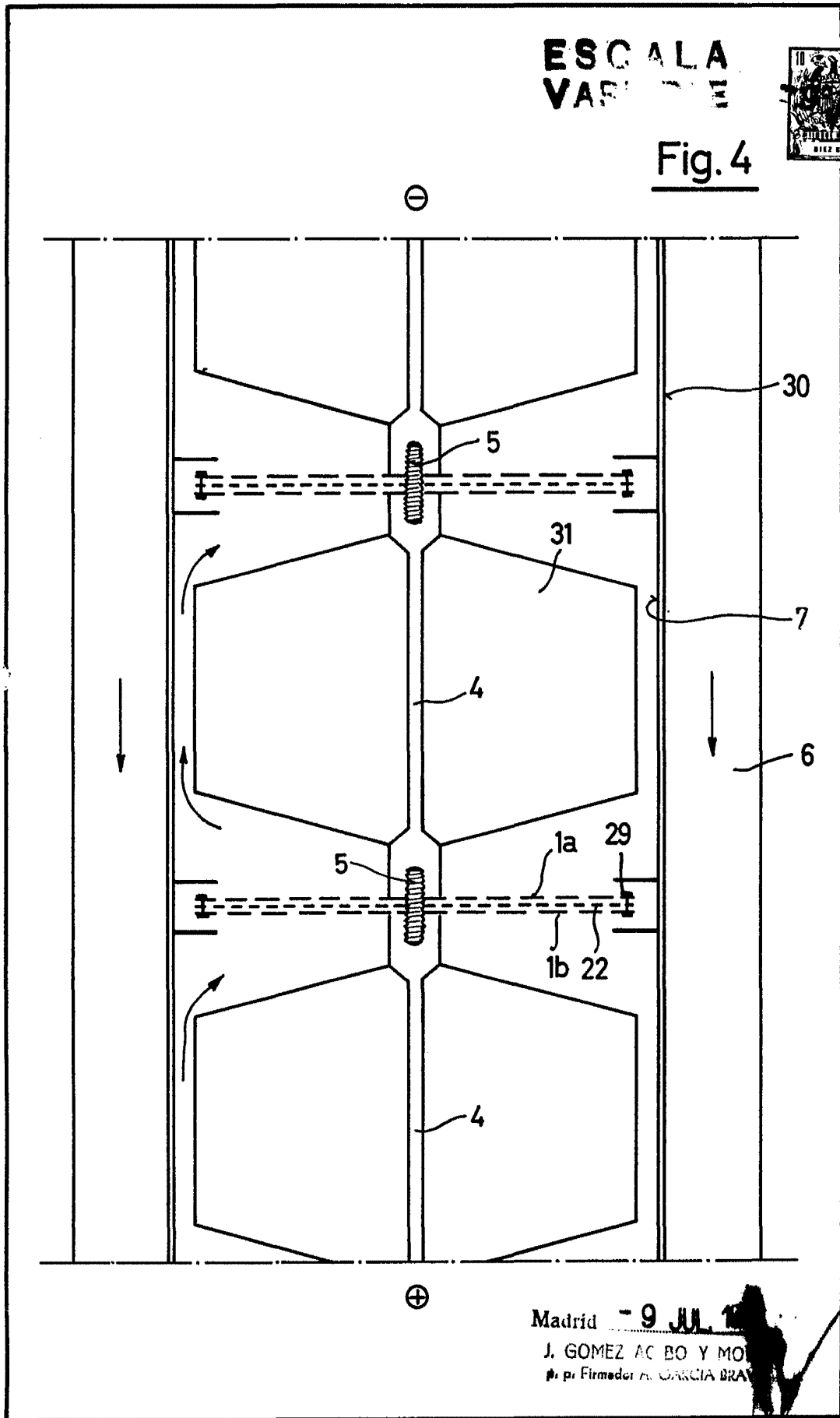
Madrid

J. GOMEZ AGUIRRE
p. p. Firmado: A. ... RIA ... RAVO

ESCALA
VARIABLE

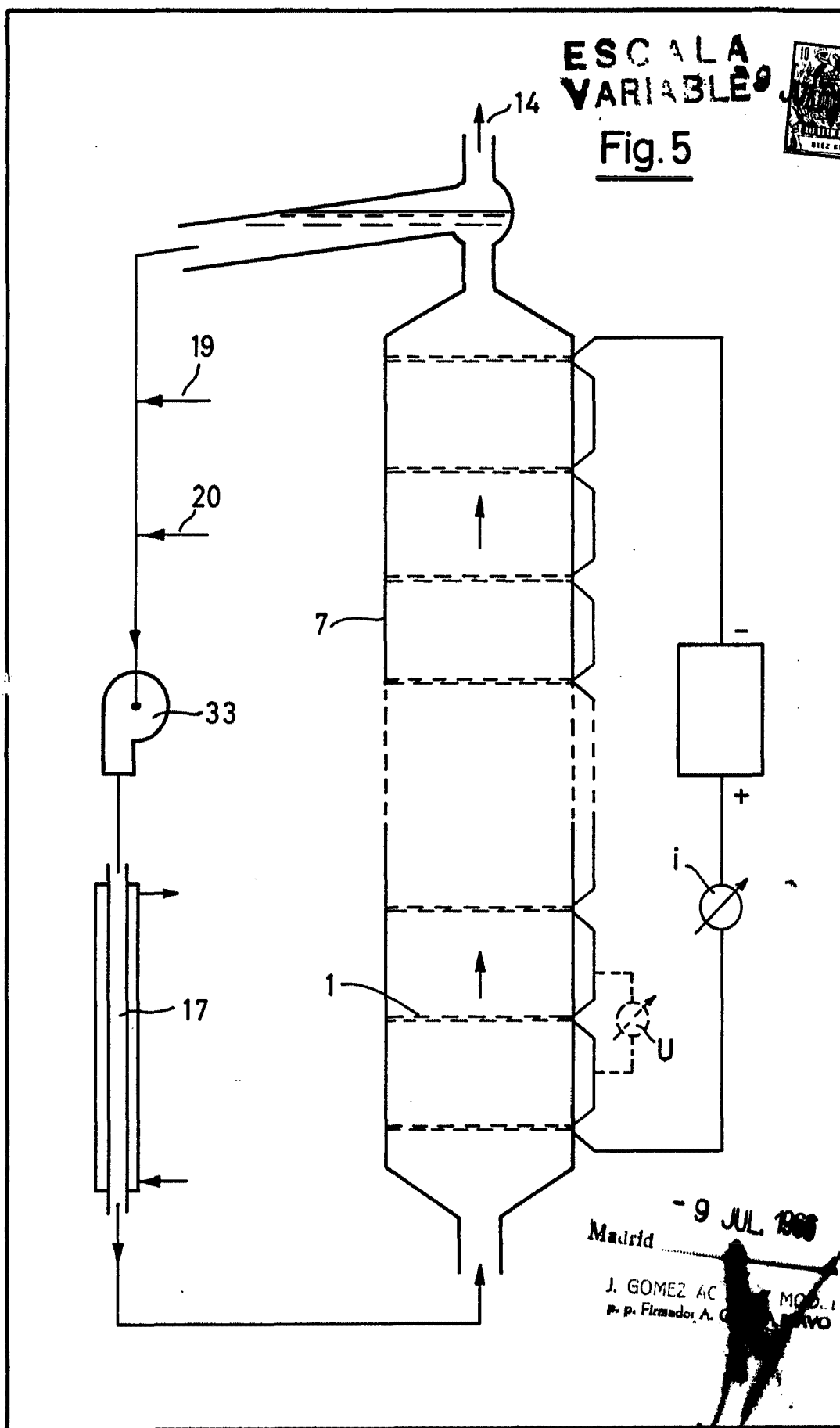


Fig. 4



Madrid - 9 JUL 1906

J. GOMEZ ACBO Y MO
p. Firmador A. GARCIA BRAY

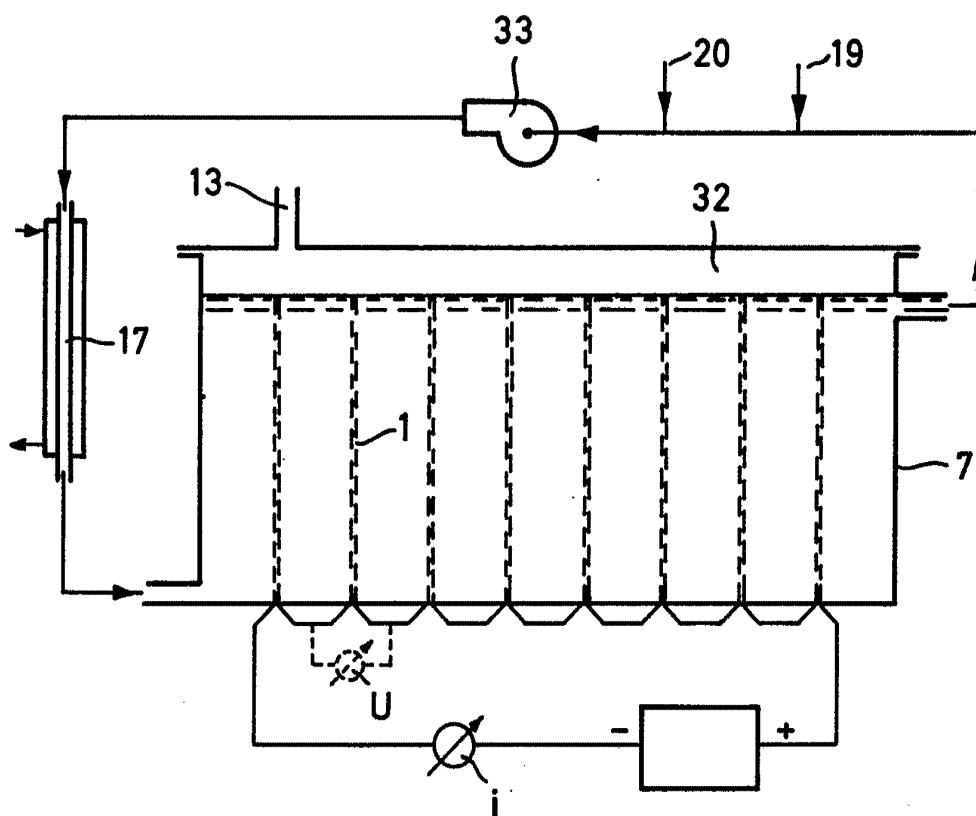


- 9 JUL. 1900
Madrid
J. GOMEZ AC... MO...
p. p. Firmador, A. G... NVO

ESCALA
VARIABLE



Fig.6



Madrid - 9 Jul.

J. GOMEZ ACEDO
p. p. Firmado: A. GARCIA