

P-35.321

Anmeldung A (Ref. Kreis  
ler).

APP 1.-57 (Ref. Asahi).

19 JUL



341745

## Memoria descriptiva

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **ASARI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA**

entidad / de nacionalidad **Japonesa**

con domicilio en **25-1, 1-chome, Dojima-Hamadori, Kita-ku,  
Osaka, Japón**

por: **"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NIERILO DEL  
ACIDO ADIPICO"** (Clase Internacional C07c).

**POOR  
QUALITY**



Procedimiento para producir adiponitrilo por  
hidrodimerización electrolítica de acrilonitrilo.

La presente invención se refiere a la pro-  
ducción de adiponitrilo por hidrodimerización electro-  
lítica de acrilonitrilo.

Es sabido que si se electroliza una solución  
de acrilonitrilo que contiene una sal electrolítica -  
(electrolito) de soporte, puede ser convertido en adi-  
ponitrilo en el cátodo. Los intentos para utilizar es-  
ta hidrodimerización electrolítica de forma práctica -  
han presentado dificultades. En general, el rendimien-  
to de adiponitrilo es relativamente bajo, y la electro-  
lisis tiene poca eficacia. La solubilidad natural del  
acrilonitrilo en una solución acuosa es relativamente  
pequeña, y se ha hallado que cuando se electroliza una  
solución que contiene estas relativamente pequeñas can-  
tidades de acrilonitrilo, se forma muy poco adiponitri-  
lo, y se forma predominantemente propionitrilo.

Según una propuesta de la técnica anterior,  
se intenta superar esta desventaja utilizando una sal  
electrolítica de soporte, que permitirá la disolución  
de cantidades sustancialmente mayores de acrilonitrilo  
en la solución que se somete a electrolisis (véanse las  
patentes EE.UU. nº 3.193.481, 3.193.480 y 3.193.477).  
Aunque estas patentes EE.UU. sugieren una cantidad mí-  
nima de acrilonitrilo disuelto igual al 5% en peso, -  
para obtener un efecto verdaderamente beneficioso en -  
la supresión de la formación de propionitrilo, en rea-  
lidad se han de mantener disueltas en la solución can-  
tidades mucho mayores de acrilonitrilo, muy en exceso



del 10%. A medida que se usan concentraciones más bajas, aproximándose al 10%, el procedimiento se hace -  
antieconómico, debido a la formación en aumento de -  
propionitrilo, y cuando la concentración se aproxima -  
al 5% no se forma prácticamente nada de adiponitrilo.  
5 Las sales electrolíticas de soporte que solubilizan al  
acrilonitrilo en la solución acuosa usada para la elec-  
trolisis son relativamente caras, y además, a medida -  
que aumenta la concentración de acrilonitrilo disuelto,  
10 también aumenta la tendencia a formar trimeros y pro-  
ductos de polimerización de alto peso molecular. Aun-  
que se ha propuesto la adición de inhibidores de po-  
limerización, de radiales libres, a la solución que se  
esté electrolizando, para evitar esto, estos han re-  
sultado ser ineficaces.  
15

También se ha propuesto, en la patente fran-  
cesa 1.401.175, efectuar la electrolisis utilizando un  
hidróxido sódico como electrolito de soporte, y un agen-  
te auxiliar que contiene grupos hidrófilos e hidrófo-  
bos, para aumentar la solubilidad del acrilonitrilo, y  
20 mantener un exceso de acrilonitrilo, para asegurar su  
disolución en el mayor grado posible. Sin embargo, usan-  
do como sal electrolítica de soporte el hidróxido só-  
dico, o un precursor de hidróxido sódico, el pH de la  
solución aumenta hasta un valor relativamente grande,  
25 generalmente alrededor de 12 o más, y bajo estas condi-  
ciones se ha hallado que tiene lugar la formación inde-  
seable de éter bis-cianoetílico, a no ser que se mantenga  
la temperatura por debajo de 5°C. Además, la presen-  
cia de un exceso de acrilonitrilo sin disolver en el -  
30



área de la electrolisis, provoca una polimerización -  
que no solo causa una disminución del rendimiento, sino  
que puede interferir con la operación continua de la  
cuba.

5 Ninguna de las propuestas de la técnica an-  
terior ha resultado ser completamente satisfactoria o  
práctica para la hidrodimerización electrolítica comer-  
cial de acrilonitrilo a adiponitrilo.

10 Un objeto de la invención es un nuevo proce-  
dimiento para hidrodimerizar electrolíticamente acri-  
lonitrilo, en el que se evitan las dificultades y pro-  
blemas de la técnica anterior.

15 Otro objeto de la invención es un nuevo pro-  
cedimiento para hidrodimerizar electrolíticamente acri-  
lonitrilo, el cual permite el uso de cantidades relati-  
vamente pequeñas de acrilonitrilo disuelto, por deba-  
jo, de 5% en peso, al mismo tiempo que suprime la for-  
mación de propionitrilo y permite producir adiponitri-  
lo con rendimientos y eficacia que no se podían obte-  
ner antes de ahora.

20 Aún otro objeto de la invención es eliminar  
el problema de la técnica anterior, formación de trí-  
mero y polímeros superiores, en la producción electro-  
lítica de adiponitrilo a partir de acrilonitrilo.

25 Estos y otros objetos serán evidentes por la  
descripción siguiente.

Definiciones

30 Los siguientes son los significados preten-  
didos para ciertos términos usados en la memoria y en  
las reivindicaciones:

341745



5 "Sal electrolítica de soporte" es una sal -  
que hace conductora a una emulsión o solución que con-  
tiene el acrilonitrilo, de manera que permita su hidro-  
dimerización a adiponitrilo y no se descargue en el cá-  
todo bajo estas condiciones.

"Oligómero" es un material de bajo peso mole-  
cular, comprendiendo principalmente un hidrotrímero o  
hidrotetrámero de acrilonitrilo, tal como 2-cianoetila-  
diponitrilo o similares.

10 "Polímero" es un polímero de bajo peso mole-  
cular, de acrilonitrilo, que tiene un peso molecular -  
mayor que aproximadamente 500, según se determina por  
la viscosidad intrínseca.

15 "Inhibidor de polimerización aniónica" es un  
aditivo que inhibe o suprimer la polimerización inicia-  
da por una corriente o un campo o potencial eléctricos,  
a diferencia de la polimerización inducida por radica-  
les libres, es decir, un inhibidor que suprime la poli-  
merización que transcurre por un mecanismo aniónico, a  
diferencia del mecanismo de radicales libres. Tal como  
20 aquí se define, se ha de distinguir el inhibidor de po-  
limerización aniónica de un inhibidor de polimerización  
por radicales libres, que solo actúa inhibiendo la for-  
mación de radicales libres, es decir, se ha de distin-  
25 guir de un "inhibidor de polimerización por radicales  
libres".

30 Según la invención, se produce adiponitrilo -  
haciendo pasar una corriente eléctrica electrolizadora -  
a través de una emulsión que tiene una fase aceitosa y  
una fase acuosa continua, conteniendo la emulsión una -



5 sal electrolítica de soporte, acrilonitrilo y, preferi-  
blemente, un inhibidor de polimerización aniónica. El  
acrilonitrilo ha de estar distribuido en la fase acuo-  
sa como acrilonitrilo disuelto, en concentración menor  
del 5% en peso, y en la fase aceitosa en cantidad sufi-  
ciente para suministrar acrilonitrilo adicional a la -  
fase acuosa, al agotarse el acrilonitrilo en esa fase.  
La electrolisis se efectúa utilizando cualquiera de las  
10 cubas electrolíticas conocidas o usuales, y es importan-  
te observar que, en el área del cátodo, donde tiene lu-  
gar la acción electrolítica deseada, el líquido ha de  
estar verdaderamente en forma de emulsión, y la fase -  
aceitosa emulsificada ha de estar en el área de la su-  
perficie del cátodo. Así, según la invención, tiene lu-  
15 gar una verdadera electrolisis de una emulsión, que se  
debe distinguir del caso en que la electrolisis se efec-  
túa utilizando una solución que puede contener un exceso  
de acrilonitrilo, o incluso partículas de acrilonitrilo  
emulsificadas, lejos del área de la superficie del cáto-  
20 do, para facilitar la disolución y mantener la satura-  
ción de acrilonitrilo en la solución.

25 Cuando en la memoria y reivindicaciones se ha-  
ce referencia a hacer pasar una corriente eléctrica elec-  
trolizadora a través de una emulsión, ello está especifi-  
camente limitado a este caso, en el que la propia emul-  
sión está en contacto con el cátodo en el que tiene lu-  
gar la conversión electrolítica.

30 Dado que se ha de distribuir en la fase aceito-  
sa una cantidad de acrilonitrilo suficiente para permitir  
la transferencia de acrilonitrilo adicional a la solución



de la fase acuosa, al agotarse el acrilonitrilo disuelto en esta fase, la cantidad de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa y la presente en la fase aceitosa tenderán hacia las condiciones de equilibrio. En muchos casos, bajo estas condiciones de equilibrio, particularmente cuando el acrilonitrilo constituye el grueso de la fase aceitosa, la fase acuosa tenderá a mantenerse a sí misma saturada de acrilonitrilo. El inhibidor de polimerización aniónica debe estar preferiblemente presente en cantidad suficiente para suprimir la polimerización de acrilonitrilo inducida por la corriente eléctrica, y, más preferiblemente, debe estar presente en ambas fases, acuosa y aceitosa.

Como se ha mencionado, la electrolisis se puede efectuar en cualquiera de las cubas conocidas o usuales. Más preferiblemente, la electrolisis se efectúa en una cuba provista de un diafragma que separa el compartimiento del cátodo del compartimiento del ánodo, y provista de medios para hacer circular independientemente el anolito y el catolito. Como sal electrolítica de soporte utilizada en la cuba, o en el catolito cuando se usa una cuba de tipo de diafragma se puede usar cualquier sal que haga conductor al catolito, que no se descargue en el cátodo, y que permita que el acrilonitrilo sea hidrodimerizado por la electrolisis.

Entre estas sales se pueden mencionar las sales orgánicas o inorgánicas de los metales alcalinos o alcalinotérreos, tal como, por ejemplo, sales de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. También se pueden usar sales

341745



amónicas y sales de amonio cuaternario, de ácidos orgánicos e inorgánicos. Se prefieren las sales de amonio - cuaternario tales como los sulfatos, haluros, sulfonatos, alcohilsulfonatos, o sales de ácidos orgánicos tales como los acetatos, etc, y sus derivados. Se prefieren especialmente las sales alifáticas de amonio cuaternario, sales aromáticas de amonio cuaternario, sales heterocíclicas de amonio cuaternario, es decir, sales de tetraalcoholamónio, sales de tetraalcanolamónio, sales de alcoholtrialcanolamónio, sales de dialcoholdialcanolamónio, sales de alcanoltrialcoholamónio, sales N-heterocíclicas de N-alcoholo. Como aniones de la sal electrolítica de soporte se pueden usar aniones de ácidos orgánicos e inorgánicos. Se prefieren los aniones sulfato, cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, fosfato y clorosulfonato, aniones de ácido sulfónico, es decir, de ácido arilsulfónico y ácido alcarilsulfónico, por ejemplo aniones de ácido bencenosulfónico, ácido benzenodisulfónico, ácido o-, m- o p-toluenosulfónico, ácido o-, m- o p-etilbencenosulfónico, ácido o-, m- o p-cumenosulfónico, ácido o-, m- o p-ter-amilbencenosulfónico, ácido o-, m- o p-hexilbencenosulfónico, ácidos o- o -p-xileno-4- sulfónicos, ácido m-xileno-4- o 5-sulfónico, ácido mesitileno-2-sulfónico, ácido dureno-3-sulfónico, ácido pentametilbencenosulfónico, ácido o-dipropilbenzeno-4-sulfónico, ácido alfa o beta-naftalenosulfónico, ácido o-, m- o p-bifenilsulfónico y ácido alfa-metil-beta-naftalenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido laurilsulfónico y aniones de ácido alcohol sulfónico, por ejemplo aniones de ácido metil



sulfúrico, ácido etilsulfúrico y ácido laurilsulfúrico, y los aniones de ácidos carboxílicos, por ejemplo aniones de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido hexahidrobenczoico, ácido nicotínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido tartárico, ácido ftálico, y ácido fenilacético, etc. Entre estos aniones, aquellos que son fácilmente reducidos en el cátodo pueden causar desventajas para la hidrodimerización de acrilonitrilo. En general, la sal electrolítica de soporte se puede preparar con cualquier clase de cationes y aniones antes mencionados. Los más preferidos son los compuestos de sulfato de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, sulfato de tetrametilamonio, sulfato de tetraetilamonio, sulfato de tetrapropilamonio, sulfato de tetrabutilamonio, sulfato de trimetiletanolamonio, sulfato de metilpiridinio, sulfato de etilpiridinio, sulfato de trimetilbencilamonio, sulfato de trietilbencilamonio, sulfato de feniltrimetilamonio, sulfato de feniltrietilamonio, etilsulfato de feniltrietilamonio, sulfato de tetrametiltoluilendiamonio, y sulfonatos de amonio cuaternario tales como toluenosulfonato de tetrametilamonio, bencenosulfonato de tetraetilamonio, cumenosulfonato de tetraetilamonio, p-etilbencenosulfonato de tetraetilamonio, bencenosulfonato de tetrametilamonio, toluenosulfonato de tetrametilamonio, o-toluenosulfonato de N,N'-dimetilpiperidinio, toluenosulfonato de N,N'-dimetilpiperidinio, bis-fenilsulfonato de N,N'-dimetilpiperidinio, naftalenosulfonato de tetrabutilamonio, toluenosulfonato de tetrabutila-

341745



monio, amilbencenosulfonato de tetrapropilamonio, alfa-  
etil-beta-naftalenosulfonato de tetrapropilamonio, p-  
toluenosulfonato de tetraetanolamonio, cumenosulfonato  
de tetraetanolamonio, bencenosulfonato de tetrabutano-  
lamonio, xilenosulfonato de tetrabutanolamonio, p-to-  
luenosulfonato de tetrapentilamonio, hexilbencenosul-  
fonato de tetrapentilamonio, p-cumeno-3-sulfonato de -  
tetrapentanolamonio, bencenosulfonato de tetrapentano-  
lamonio, toluenosulfonato de naitiltriethylamonio, mesi-  
tileno-2-sulfonato de metiltriethylamonio, sulfonato de  
trimetilatilamonio, toluenosulfonato de trimetiletila-  
monio, alfa- o beta-naftalenosulfonato de triethylpenti-  
lamonio, butilbencenosulfonato de trimetilpentilamonio,  
bencenosulfonato de trimetiletanolamonio, toluenosulfo-  
nato de trimetiletanolamonio, hexilbencenosulfonato de  
N,N'-diethylpiperidinio, hexilbencenosulfonato de N-me-  
tilpirrodinio, toluenosulfonato de N,N'-diethylpiperidi-  
nio, toluenosulfonato de N-metilpirrodinio, toluenosul-  
fonato de N,N'-diisopropilmorfolinio, sulfonato de N,-  
N'-dibutilmorfolinio, sulfonato de N,N'-diisopropilbi-  
fenilmorfolinio, p-bifenilsulfonato de N,N'-dibutilmor-  
folinio, toluenosulfonato de feniltriethylamonio, ben-  
cenosulfonato de trimetilfenilamonio, toluenosulfonato  
de trimetilnaftilamonio, toluenosulfonato de dimetil--  
bencilfenilamonio, toluenosulfonato de dibenciletilfeni-  
lamonio, o similares y sulfatos de alcoholo, haluros, -  
fosfatos y sulfatos de metal alcalino, tales como me-  
tilsulfato de tetrametilamonio, etilsulfato de tetraeti-  
lamonio, etilsulfato de trimetiletilamonio, sulfato de  
trimetiletilmetilfenilamonio, haluro de feniltrimetil-



amonio, haluro de tetraetilamonio, haluro de tetrapropilamonio, haluro de tetrabutilamonio, toluenosulfonato potásico, bencenosulfonato sódico, y fosfato de benciltrimetilamonio, etc.

5

10

Aunque en cierta literatura se han mencionado como sales electrolíticas de soporte los compuestos de aminas primarias, secundarias y terciarias, éstos no son adecuados según la invención, ya que se ha hallado que cuando se usan estas sales se produce predominantemente propionitrilo. Por tanto, estas sales de aminas primarias, secundarias y terciarias no se han de considerar como sales electrolíticas de soporte adecuadas, - según la invención.

15

20

25

La sal electrolítica de soporte concretamente elegida dependerá de las condiciones de operación deseadas, y de la concentración deseada, menor del 5% en peso, de acrilonitrilo disuelto que se haya de mantener - en la fase acuosa de la emulsión. Teniendo en cuentas - las bajas concentraciones de acrilonitrilo disuelto que se usan según la invención, generalmente es indeseable usar una sal electrolítica que contenga grupos hidrófobos, es decir, oleófilos, tales como, por ejemplo, sales sulfónicas de alcohol, o aril o alcoholarilamonio - cuaternario, o utilizar además un solubilizador del acrilonitrilo, tal como un sulfonato o sulfato de alcohol, arilo o alcarilo.

30

Según la invención, para mantener una concentración baja de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa, menor que aproximadamente 5%, se prefiere usar como sal electrolítica de soporte sales que tengan malas pro-



picdades oleófilas, es decir, de capacidad limitada -  
para disolver al acrilonitrilo de la fase acuosa, tales  
como, por ejemplo, sulfatos o haluros de amonio cuater-  
nario, que tienen una ventaja adicional desde el punto  
de vista de la economía.

5

Las cantidades de sal electrolítica de so-  
porte disueltas en la fase acuosa pueden variar entre  
amplios límites, dependiendo de las condiciones de ope-  
ración deseadas, y pueden variar, por ejemplo, entre -  
1 y 60% en peso, aunque generalmente se prefieren can-  
tidades de aproximadamente 10 a 40% en peso. La canti-  
dad y tipo de sal electrolítica de soporte se deben es-  
coger de tal forma que el pH del catolito pueda ser -  
mantenido aproximadamente entre 1 y 10; y preferible-  
mente entre 3 y 6. La sal electrolítica de soporte pue-  
de distribuirse, según consideraciones de equilibrio,  
entre las fases acuosa y aceitosa de la emulsión, pero  
su presencia solo es requerida realmente en la fase -  
acuosa.

10

15

20

La emulsión que contiene el acrilonitrilo -  
puede ser formada de cualquier manera conocida o usual,  
emulsificando el acrilonitrilo, o una mezcla de acrilonitrilo con otro material orgánico, como se describe -  
más adelante. La emulsificación se puede efectuar por  
mezclado o agitación de los materiales juntos, o usan-  
do cualquiera de los dispositivos o mezcladores mecáni-  
cos para emulsificación. Se pueden añadir emulsifican-  
tes usuales, tales como agentes tensoactivos y/o coloi-  
des protectores. Como ejemplos preferidos de coloides  
protectores se pueden mencionar los materiales protei-

25

30

341745



cos, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa  
y trasacanto. Entre los ejemplos preferidos de agentes  
tensoactivos se incluye cualquiera de los jabones o de  
tergentes sintéticos conocidos, tales como, por ejemplo,  
5 alcoholbencenosulfonatos. Se pueden usar cantidades usua-  
les de coloides protectores y agentes tensoactivos, para  
el fin deseado, las cuales cantidades pueden variar en-  
tre 10 ppm y 10% en peso. La cantidad de fase aceitosa,  
en relación a la fase acuosa, puede variar entre amplios  
10 límites, desde 5 veces en peso hasta 0,01 del peso, más  
preferiblemente entre 3 veces y 0,1 veces el peso de la  
fase acuosa. La cantidad de acrilonitrilo disuelto en  
la fase acuosa puede variar entre tan poco como 0,1%  
en peso y 5% en peso. La solubilidad natural del acri-  
15 lonitrilo en agua, dentro del intervalo de temperaturas  
de operación que se encontrará, no es mayor del 10%, y  
generalmente es del orden de aproximadamente 7%, de ma-  
nera que si se han de mantener mayores concentraciones  
en la fase acuosa, es necesario usar una sal electrolí-  
20 tica de soporte, o un agente auxiliar que tenga caracte-  
rísticas de tensoactividad, es decir, grupos hidrófilos  
e hidrófobos, como es sabido en la técnica. Sin embargo,  
según la invención es preferible mantener una concentra-  
ción relativamente baja de acrilonitrilo disuelto, ya -  
25 que cuando se opera según las enseñanzas de la inven-  
ción se hace posible y factible, por primera vez, obte-  
ner gran conversión de acrilonitrilo a adiponitrilo, -  
sin formación de propionitrilo, y el uso de la menor -  
concentración de acrilonitrilo disuelto presenta la ven-  
30 taja de hacer mínima la formación de oligómeros, y ofre



en unas condiciones de operación más económicas. Según la invención, es preferible mantener la concentración de acrilonitrilo disuelto en un valor menor del 5%, y más preferiblemente entre 2 y 5% en peso.

5                    Para mantener esta baja concentración de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa de la emulsión, - puede ser necesario disolver en la fase acuosa un diluyente orgánico. Este diluyente puede estar constituido por cualquier compuesto alifático o aromático, no reactivo, que sea parcialmente soluble, preferiblemente -  
10                    solo ligeramente soluble, en la fase acuosa de la emulsión. Se ha hallado más preferible utilizar materiales del tipo formado en la electrolisis, tal como adiponitrilo y/o propionitrilo, como diluyente, en cantidad -  
15                    suficiente para ajustar la concentración de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa. De esta forma se puede - reducir la concentración de acrilonitrilo disuelto en - la fase acuosa, debido a que la concentración total de - la mezcla de acrilonitrilo y diluyente orgánico, en la -  
20                    fase acuosa, es aproximadamente igual que la solubilidad del acrilonitrilo en la fase acuosa, y una porción de acrilonitrilo disuelto es reemplazada por el diluyente orgánico, en el caso de que éste sea añadido.

25                    Entre los ejemplos de otros diluyentes que - se pueden usar se incluyen disolventes polares o apolares tales como acetonitrilo, dioxano, dimetilformaldehído, dimetilacetamida, benceno, bencenos sustituidos, pentano, hepteno, hexano, éter de petróleo y similares. En algunos casos ha sido preferible utilizar como diluyente -  
30                    el producto de electrolisis, una vez tratada o purificado.

341745



El contenido de diluyente organico puede variar entre 1 y 50% en peso, y, naturalmente, una porción del mismo se distribuye en la fase aceitosa de la emulsión. Tal diluyente o diluyentes puede constituir cualquier porción deseada de la fase aceitosa, y puede constituir aproximadamente de 1 a 99% en peso de esta fase. La concentración de acrilonitrilo en la fase -  
5  
aceitosa solo necesita ser suficiente para que haya -  
acrilonitrilo disponible para que pase a disolverse en  
10  
la fase acuosa al disminuir la concentración de acrilonitrilo en esta fase acuosa. Para este fin, la concentración de acrilonitrilo en la fase acuosa debe ser -  
mayor del 1%, y preferiblemente debe ser al menos 20%,  
y más preferiblemente de 20 a 70% en peso, aproximadamente. La sal electrolítica de soporte se puede distribuir también en la fase aceitosa, dependiendo de su solubilidad, y la cantidad de sal electrolítica de soporte en esta fase puede variar, por ejemplo, aproximadamente entre 0 y 50% en peso.

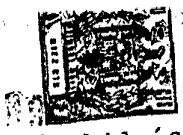
Como inhibidor de polimerización aniónica se puede usar cualquiera de los inhibidores conocidos de la polimerización que transcurre por mecanismo aniónico. Así, según la invención se puede usar cualquiera de los compuestos eficaces en general para evitar la -  
20  
polimerización aniónica, para evitar la polimerización durante la electrolisis. En general, los inhibidores de polimerización aniónica son compuestos que reducen el carácter negativo de los dobles enlaces, y que también impiden que el acrilonitrilo cubra la superficie  
25  
del cátodo, por estabilización de la emulsión en la -

3.4 1745



vecindades del cátodo, asegurando así que la emulsión entrará en contacto con el cátodo. Es preferible que el inhibidor de polimerización aniónica esté presente tanto en la fase aceitosa como en la acuosa de la emulsión, y, por tanto, se prefieren los inhibidores de polimerización aniónica que tienen grupos polares y apolares, es decir, oleófilos e hidrófilos. Son particularmente útiles los compuestos que tienen hidrógeno activo, tales como aminas, amoniaco, sales de aminas y de amoniaco, alcoholes, acetatos orgánicos e inorgánicos, compuestos de acetileno, y similares. El agua es un compuesto que tiene hidrógeno activo, pero no actúa por sí mismo como inhibidor de polimerización aniónica según la invención. Sin embargo, se ha hallado que el agua, en combinación con un coloide protector tal como uno de los coloides protectores antes mencionados, actúa eficazmente como inhibidor de polimerización aniónica, y esta combinación se incluye como inhibidor de polimerización aniónica según la invención. También se puede usar oxígeno y compuestos que contengan oxígeno, tal como monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxido de sulfuro de carbono, así como compuestos de azufre tales como mercaptanos, sulfuro de carbono, disulfuro de carbono y sulfuros de dialcoholo.

Entre los ejemplos de inhibidores adecuados de polimerización aniónica se incluyen los ácidos inorgánicos, compuestos de ácido carboxílico y compuestos de ácido sulfónico, especialmente los que tienen radicales alcaril-, aril- y aralcohilsulfónicos, ya que --



5 estos compuestos tienen radicales tanto hidrófilos como oleófilos. El compuesto de amina puede ser amoniaco, - aminas primarias, secundarias o terciarias, o sus sales que tengan como aniones radicales de ácido orgánico o inorgánico, carbonato, radicales de ácido aril-, alcaril- o aralcohilsulfónico, o radicales alcohilsulfato. Pueden ser aminas eficaces las aminas primarias, secundarias o terciarias, o las aminas heterocíclicas alifáticas o aromáticas, por ejemplo monoalcoholaminas, 10 monoalcanolaminas, dialcanolaminas, piperidina, pirrolidina o morfolina, alcoholéndiaminas y polialcoholénpoliaminas, etc. Son especialmente preferidos como inhibidores de polimerización aniónica el amoniaco, cloruro amónico, sales amónicas de ácidos minerales tales como 15 el ácido sulfúrico, p-toluenosulfonato amónico, benceno sulfonato amónico, metanosulfonato amónico, laurilsulfonato amónico, aminas o sales de amina tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, aminopentano, hexilamina, alilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-sec-butilamina, di-n-anilamina, metiletilamina, trimetilamina, 20 trietilamina, 2,2',2"-triclorotrietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, tri-n-anilamina, metildimetilamina, etiléndiamina, propiléndiamina, trimetiléndiamina, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano, pentanetiléndiamina, hexametiléndiamina, octanetiléndiamina, espermina, ciclohexilamina, díciclohexilamina, anilina, 2-aminobifenil-, 4-aminobifenil-4, - alfa-naftilamina, beta-naftilamina, o-, m- y p-toluidina, o-3-xilidina, o-4-xilidina, m-2-xilidina, m-4-xili-



dina, m-5-xilidina, p-2-cumidina, p-cumidina, pseudo-cumidina, mesidina, o-, m- y o-cloroanilina, 2,5-dicloroanilina, o-, m- y p-nitroanilina, o- y p-anisidina, -  
5 crosidina, o- y p-fenotidina, 5-nitro-2-bromoxianilina, bencilamina, beta-feniletilamina, difenilamina, -  
fenil-alfa-nartilamina, fenil-beta-naftilamina, monometilanilina, monoetilaminilina, trifenilamina, dimetilaminilina, dietilanilina, etilbencilaminilina, o-, m- y p-feniléndiamina, m- y p-toluiléndiamina, bencidina, o-  
10 toluidina, etc. aminas o sales de aminas sustituidas - que contienen radicales alcohilo, alcanol, alcarilo o arilo, tales como radicales metilo, etilo, oxietilo, -  
cianoetilo, butilo, propilo, bencilo y otros. Como anio- nes de las aminas antes mencionadas, se pueden mencionar  
15 los sulfatos, cloruros, bromuros, yoduros, percloratos, fosfatos, clorosulfonatos, alcohilsulfatos, aniones de ácido carboxílico, aniones de ácido sulfónico, aniones de ácido arilsulfónico y aniones de ácido alcarilsulfóni-  
co. Entre los ejemplos específicos se incluyen el ácido  
20 bencenosulfónico, ácido bencenodisulfónico, ácido o-, m- o p-toluenosulfónico, ácido o-, m- o p-etilbencenosul-  
fónico, ácido o-, m- o p-cumenosulfónico, ácido o-, m- o p-terc-amilbencenosulfónico, ácido o- o p-hexilbence-  
nosulfónico, ácido o-oxileno-4-sulfónico, ácido p-xile-  
25 no-4-sulfónico, ácido m-xileno-4- o 5-sulfónico, ácido mesitileno-2-sulfónico, ácido dureno-3-sulfónico, áci-  
do pentametilbencenosulfónico, ácido o-dipropilbenceno-  
-4-sulfónico, ácido alfa- o beta-naftalenosulfónico, -  
ácido o-, m- o p-bifenilsulfónico, y ácido alfa-metil-  
30 beta-naftalenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido -

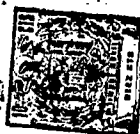


56 OCT.

5 etanosulfónico, ácido laurilsulfónico, ácido metilsulfúrico, ácido etilsulfúrico, ácido laurilsulfúrico, -  
ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido -  
cloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroaceti-  
co, ácido hexahidrobenczoico, ácido nicotínico, ácido -  
oxálico, ácido malónico, ácido adípico, ácido fumárico,  
10 ácido maléico, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido fe-  
nilacético, y similares. Entre estos aniones, aquellos -  
que son reducidos con relativa facilidad en el cátodo -  
pueden ser desventajosos en la hidrodimerización de acri-  
lonitrilo. En general, se pueden combinar entre si cua-  
lesquier clases de las aminas y aniones antes menciona-  
dos. Dado que el principal uso industrial del adiponi-  
trilo es la manufactura de hexametiléndiamina, que es -  
15 materia prima del nylon, se prefiere especialmente usar  
para la reacción de hidrodimerización de acrilonitrilo -  
hexametiléndiamina o sus derivados sustituidos, tales -  
como haluros, acetiluros, o derivados alcoholados o --  
cianoetilados, o sus sales, como inhibidor de polimeri-  
zación aniónica.

20 Los compuestos más preferidos como inhibido-  
res de polimerización aniónica son el ácido sulfúrico -  
ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido -  
acético, etano, metanol, acetileno y sus derivados, -  
25 metil-, etil-, hexil-, lauril-, y otros alcohol-mercap-  
tanos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, sulfu-  
ro de dimetilo, disulfuro de carbono, ácido bencenosul-  
fónico, ácido o-, m- o p-toluenosulfónico, ácido o-, m-  
o p-etilbencenosulfónico, ácido o-, m- o p-cumenosulfó-  
nico, ácido o-, m- o p-terc-amilbencenosulfónico, ácido

30



5 o-, m- o p-hexilbencenosulfónico, ácido o-xileno-4-sulfónico, ácido p-xileno-4-sulfónico, ácido m-xileno-4- o 5-sulfónico, ácido mesitileno-2-sulfónico, ácido dureno-3-sulfónico, ácido pentametilbencenosulfónico, ácido o-dipropilbenceno-4-sulfónico, ácido alfa- o beta-naftalenosulfónico, ácido o-, m- o p-bifenilsulfónico, y ácido alfa-metil-beta-naftalenosulfónico, y las aminas antes mencionadas, o sales de amina derivadas de estas aminas y de los aniones de ácido antes mencionados.

10 La concentración del inhibidor de polimerización aniónica en la fase acuosa de la emulsión depende del tipo de inhibidor, y puede variar, por ejemplo, entre 10 ppm y 10%. La concentración de inhibidor de polimerización aniónica en la fase aceitosa de la emulsión puede variar entre 0,01 y 10% en peso.

15 Para formar la emulsión usada para la electrolisis, los componentes antes expuestos pueden ser añadidos juntos, o en cualquier orden deseado.

20 Como se ha mencionado, la electrolisis se puede efectuar en cualquier cuba electrolítica usual, siendo hidromerizado el acrilonitrilo a un potencial catódico de aproximadamente -1,9 y -2,0 voltios S.C.E. La sal electrolítica de soporte, como se ha mencionado, proporciona la conductividad eléctrica necesaria, pero no se descargará en el cátodo a este potencial. Así, la electrolisis se puede efectuar simplemente haciendo pasar la corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo, a través de la emulsión. Sin embargo, se ha hallado que es preferible usar una cuba que tenga compartimientos individuales de ánodo y cátodo, separados por un diafragma, y -

25

30



5 usando un anolito independiente. Como anolito se pre-  
fiere una solución de ácido mineral tal como ácido -  
clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido -  
fosfórico, en concentración menor del 50%, siendo el  
10 ácido sulfúrico el más satisfactorio. Sin embargo, tam-  
bién es posible usar ácidos orgánicos tales como ácido  
monoalcohilsulfúrico, o ácidos sulfónicos aromáticos o  
alifáticos, o bien, en general, cualquier ácido que -  
suministre fácilmente iones hidrógeno consumidos en el  
15 cátodo. El án do puede ser de cualquier material, pre-  
feriblemente uno que no sea corroído por el oxígeno,  
tal como, por ejemplo, platino, níquel, ciclicida de  
níquel, Durion, plomo, o aleaciones de plomo tales -  
como aleaciones de plomo-antimonio.

15 El diafragma que separa el compartimiento -  
del ánodo del compartimiento del cátodo puede ser de  
construcción usual, tal como, por ejemplo, de vidrio -  
sinterizado, material de hoja porosa, papel de pergami-  
no o similares. Sin embargo, es preferible usar como -  
diafragma una membrana de intercambio de cationes, ya  
20 que, en este caso, los iones hidroxilo generados en el  
cátodo pueden ser neutralizados cuantitativamente por  
los iones hidrógeno que emigran selectivamente a tra-  
vés de la membrana de intercambio de cationes, desde el  
compartimiento del ánodo. Una membrana de intercambio  
25 de cationes particularmente adecuada es la que tiene -  
grupos ácido sulfónico y grupos ácido carboxílico, tal  
como, por ejemplo, la membrana formada con polímeros -  
del tipo de estireno-divinilbenceno sulfonado. La mem-  
brana de intercambio de cationes puede ser del tipo -  
30 homogéneo o heterogéneo, y dado que mediante su uso se



5 pueden neutralizar cuantitativamente los iones hidróxido generados en el cátodo, el pH del compartimiento del cátodo puede ser mantenido en un valor constante. Es deseable que durante el flujo de corriente la membrana de intercambio de cationes transfiera exclusivamente los iones hidrógeno, y no permita la transferencia de los otros componentes, tales como los iones sulfato o acrilonitrilo, desde el compartimiento del cátodo al compartimiento del ánodo. Cuando cambia el pH del compartimiento del cátodo, debido a una neutralización insuficiente causada porque pase a través de la membrana una pequeña cantidad del anión de la sal electrolítica de soporte, y descargue electricidad en el ánodo, se puede ajustar la emulsión añadiendo ácidos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido toluenosulfúrico. Se prefiere como material catódico uno que tenga gran sobretensión respecto al hidrógeno, tal como, por ejemplo, cobre, cadmio, plomo, estaño, mercurio, o aleaciones de estos metales. La emulsión que se somete a la electrolisis se hace circular preferiblemente por el cátodo, y, como se ha mencionado puede contener disolventes tales como acetonitrilo, dioxano, etilenglicol, dimetilformamida, dimetilacetoamida, etanol o similares.

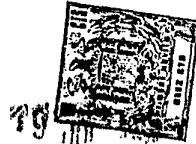
15  
20  
25  
30 La electrolisis se efectúa preferiblemente -  
manteniendo el pH del catolito aproximadamente entre 1 y 10, ya que cuando se sobrepasa este valor tiene lugar una formación excesiva de éter bis-cianoetilico, y cuando el pH se hace demasiado bajo tiene lugar una generación de hidrógeno en el cátodo. El pH preferido es



de 3 a 9, especialmente de 3 a 6. Es preferible que la emulsión sea suministrada al cátodo estando la fase -  
aceitosa finamente dispersada, y el compartimiento catódico se debe construir de tal forma que se favorezca el mantenimiento de una emulsión lo más fina posible. Para este fin es deseable construir el compartimiento catódico de manera que la emulsión pueda ser circulada de manera forzada contra el cátodo, a gran velocidad.

Las superficies catódicas horizontales son generalmente desfavorables, debido a problemas de descarga de gas, y cuando se usan compartimientos múltiples es preferible mantener unos espaciadores en cada compartimiento, para que se pueda mantener una distancia fija en cada compartimiento y se facilite el flujo turbulento. Se pueden usar los espaciadores del tipo que se usa generalmente entre las membranas de intercambio de iones, en los equipos de electrodiálisis. También es preferible hacer circular el anólito a través del compartimiento del ánodo, y son preferibles unas velocidades de flujo de 0,1 a 200 cm/seg, y preferiblemente de 5 a 100 cm/seg, tanto en el compartimiento anódico como en el catódico.

La electrolisis se puede efectuar a cualquier temperatura, hasta el punto de ebullición del acrilonitrilo, aunque se prefieren las temperaturas de 0 a 30°C. Las temperaturas más preferidas son de 15 a 80°C, especialmente de la temperatura ambiente a 70°C. La solubilidad del acrilonitrilo en la fase acuosa de la emulsión aumenta, desde luego, al aumentar la temperatura.



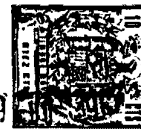
Si la temperatura es demasiado baja tienden a formarse oligómeros, y si es demasiado alta tiene lugar la formación de éter bis-cianoetilico y propionitrilo. Al aumentar las temperaturas disminuye la resistencia, lo que requiere menor consumo de energía eléctrica. Todos estos factores se deben tomar en consideración para determinar las condiciones óptimas de operación.

La densidad de corriente puede variar mucho, aunque se prefieren densidades de corriente de 3 a 30 amp/dm<sup>2</sup>. Se deben evitar las densidades de corriente demasiado bajas, ya que así aumentaría el coste de construcción de la cuba electrolítica, mientras que, por otra parte, a densidades de corriente demasiado grandes se hace grande el voltaje de electrolisis, y por tanto aumenta el consumo de energía.

El adiponitrilo producido por la electrolisis se recoge principalmente en la fase aceitosa de la emulsión, y puede ser recuperado convenientemente. Así, por ejemplo, se puede hacer salir la emulsión del compartimiento catódico, y dividirla en una fase aceitosa y una fase acuosa, recuperando el producto de electrolisis de las fases separadas, y particularmente de la fase aceitosa. Una porción del total de fase acuosa separada puede ser convertido de nuevo en emulsión, por adición de más acrilonitrilo, recirculándola luego al compartimiento catódico.

La división de la emulsión, es decir, la rotura de la emulsión de efluente del catolito, se puede efectuar por etapas bien conocidas y usuales, tal como,

341745



por ejemplo, sedimentación, separación centrífuga, filtración o similares, que se pueden facilitar por calentamiento. Luego se puede recuperar el adiponitrilo formado, de la fase aceitosa separada, de maneras usuales

5      tales como destilación, absorción, extracción o similares. También es posible, según la invención, separar el grueso del acrilonitrilo y adiponitrilo lavando la fase

10      aceitosa con agua, para eliminar la sal electrolítica de soporte y el inhibidor de polimerización aniónica. Como se ha mencionado, la invención implica el uso de

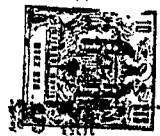
15      una concentración de acrilonitrilo disuelto en agua mucho menor que en los métodos antes conocidos, y, por tanto, se facilita mucho la separación. Con tal concentración baja es posible usar sales electrolíticas de

20      soporte que son relativamente poco oleófilas, y por tanto solo se disuelven en baja concentración en la fase aceitosa. La presencia de la menor concentración de estas sales en la fase aceitosa facilita la extracción y

25      permite usar un extractor que tenga menor número de etapas teóricas. Usando la baja concentración de acrilonitrilo disuelto en agua, según la invención, la relación

30      relativa entre el adiponitrilo formado y el acrilonitrilo, en la fase aceitosa, aumenta correspondientemente, lo que facilita la separación entre el adiponitrilo y el acrilonitrilo. Por ejemplo, cuando se trabaja de esta forma, la cantidad de acrilonitrilo a separar del

    adiponitrilo por destilación es relativamente pequeña, lo que facilita la operación de destilación y su economía. En general, cuando se usan sales electrolíticas de soporte de amonio cuaternario, las sales que tienen un



número total de átomos de carbono unidos al nitrógeno  
igual a 10 o menos se pueden considerar como débilmen-  
te oleófilas, y por tanto son preferidas como sales -  
electrolíticas de soporte de amonio cuaternario, debido  
5 al hecho de que cuando son usadas el acrilonitrilo so-  
lo se disuelve en la fase acuosa en concentración rela-  
tivamente pequeña, lo que no solo produce las ventajas  
de separación y recuperación de producto que se acaban  
de describir, sino también aumenta la eficacia y rendi-  
10 miento de la propia electrolisis, Como se ha mencionado,  
las sales preferidas son aquellas que no son capaces de  
aumentar la solubilidad del acrilonitrilo en agua hasta  
más del 10% en peso, y que no permiten la disolución de  
más de aproximadamente 5% en la fase acuosa real del -  
15 catolito.

Por otra parte, cuando se usan concentracio-  
nes relativamente grandes de acrilonitrilo disuelto en  
agua, como eran requeridas en los métodos de la técnica  
anterior, la separación se hace más molesta y difícil,  
20 y puede requerir métodos de extracción múltiple, o ma-  
yores instalaciones de destilación y costes de funcio-  
namiento.

En general, cuando se trabaja según la inven-  
ción, usando la emulsión catolítica que contiene la fa-  
se aceitosa, no se requiere ningún método independiente  
de extracción inicial, para separar inicialmente la fa-  
se aceitosa disuelta de la solución acuosa, y la fase -  
aceitosa, como se ha mencionado, puede ser separada fá-  
cilmente. Después de esta separación, la extracción se  
25 puede limitar a la única etapa de eliminación de la fase  
30

341745



5

aceitosa separada la sal electrolítica de soporte y -  
 el inhibidor de polimerización aniónica, lo cual, como  
 se ha mencionado, se puede efectuar a menudo por sin-  
 ple lavado con agua, tal como, por ejemplo, en una co-  
 lumna, usando un método de corrientes de igual sentido  
 o en contracorriente. La extracción de tales sales se  
 puede efectuar también con soluciones consistentes -  
 principalmente en agua, pero que pueden contener acri-  
 lonitrilo, tal como, por ejemplo, en concentración de  
 hasta la de saturación. Tales soluciones de extracción  
 se pueden convertir luego en emulsión catolítica, se-  
 gún la invención.

10

15

Los productos de electrolisis pueden ser -  
 fraccionados en adiponitrilo, propionitrilo, el oligó-  
 mero, y similares, después de eliminar la sal electro-  
 lítica de soporte. Desde luego, el acrilonitrilo y adi-  
 ponitrilo, pueden ser separados entre sí por procedi-  
 mientos usuales tales como destilación.

20

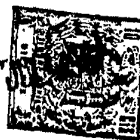
Los siguientes ejemplos se presentan a títu-  
 lo de ilustración, y no de limitación.

Ejemplo 1

25

La cuba electrolítica usada tenía un cátodo  
 de plomo con un área superficial de 10 x 10 cm, y un  
 ánodo de plomo-antimonio que tenía la misma área. El  
 compartimiento anódico y el compartimiento catódico -  
 estaban separados por una membrana de intercambio de -  
 cationes, formada con un copolímero sulfonato de divi-  
 nilbenceno-estireno-butadieno, de 1 mm de espesor. Las  
 dimensiones del compartimiento catódico y del comparti-  
 niento anódico de la cuba electrolítica fueron, cada -

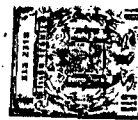
30



una, .10 cm de longitud, 10 cm de anchura y 1 mm de -  
distancia entre la superficie del electrodo y la super-  
ficie de la membrana, mantenida mediante espaciadores.  
Se hizo circular el anolito mediante una bomba, entre  
5 el compartimiento anódico y el depósito de anolito, y  
la emulsión para el compartimiento catódico se hizo -  
circular también mediante una bomba entre el cátodo y  
el depósito de catolito. Se hizo circular como anolito  
una solución de ácido sulfúrico 2N, a velocidad de 30  
10 cm/seg.

Una emulsión consistente en 100 partes de -  
una fase acuosa continua y 50 partes de un aceite dis-  
persado fué suministrada al compartimiento catódico, y  
hecha circular a velocidad de 30 c./seg. La cuba tra-  
15 bajó a 40°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emul-  
sión suministrada al cátodo fué 3,5% de acrilonitrilo,  
9,5% de producto de electrolisis (8,9% de adiponitrilo,  
0,24% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de é-  
20 ter bis-cianoetílico, y 0,31% de oligómero de acriloni-  
trilo), 69,0% de agua, 15,0% de sulfato de tetrapropi-  
lamonio, y 3,5% de p-toluenosulfonato de hexametildia-  
mina. El pH fué igual a 3. La composición de la fase  
aceitosa fué 23,7% de acrilonitrilo, 64,2% de productos  
25 de electrolisis (60,5% de adiponitrilo, 1,6% de propio-  
nitrilo y 2,1% de oligómero de acrilonitrilo), 9% de -  
agua, 2% de sulfato de tetrapropilamonio, y 1% de p-to-  
luenosulfonato de hexametildiamina. El adiponitrilo,  
propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de -  
30 acrilonitrilo, presentes en las fases acuosa y aceitosa,



no fueron añadidos inicialmente, sino que se formaron durante la operación y fueron recirculados con la emulsión de catolito. Durante la electrolisis se añadió acrilonitrilo a la emulsión efluente del compartimiento catódico, y la emulsión homogeneizada resultante -  
5 fué ajustada hasta la anterior composición, y recirculada al compartimiento catódico. Se hizo trabajar la cuba de esta forma durante 300 horas. Por análisis de la emulsión catódica durante este periodo de operación,  
10 se obtuvo el tanto por ciento de selectividad de cada producto, como relación entre el peso de acrilonitrilo consumido para cada producto y la cantidad total de acrilonitrilo consumido; esta selectividad fué 2,5% - para el propionitrilo, 94% para el adiponitrilo, 3,3% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,2% para el éter bis-cianoetilico. La emulsión efluente del compartimen-  
15 to catódico fue descargada luego del depósito de catolito, y dejada sedimentar, para separar la fase aceitosa. Para separar la sal electrolítica de soporte disuelta en esta fase aceitosa, la fase aceitosa fué pasada por una columna de extracción continua en contracorriente.

En esta columna de extracción continua en -  
25 contracorriente se suministró agua por la parte superior, gota a gota, y la fase aceitosa fué suministrada por el fondo. Al someter a extracción la fase aceitosa con una cantidad de agua tan pequeña como un quinto de la cantidad de fase aceitosa fué posible reducir hasta menos de 0,03% la cantidad de sal electrolítica de soporte contenida en la fase aceitosa.  
30



El adiponitrilo se recupera por destilación del material de fase aceitosa separado de la sal electrolítica de soporte.

5 Cuando la emulsión que contiene acrilonitrilo en los componentes de fase aceitosa fué electrolizada igual que en este ejemplo, aunque la concentración de acrilonitrilo en la fase acuosa fué menor que 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no se formó polímero en la cuba electrolítica. La selectividad a propionitrilo no aumentó nunca, durante el  
10 largo periodo de operación.

Sin embargo, si se repite el ejemplo usando una solución acuosa de acrilonitrilo con concentración menor que 5%, en vez de la emulsión, el acrilonitrilo es convertido casi exclusivamente en propionitrilo, y no se forma adiponitrilo. Además, cuando se electroliza una emulsión de acrilonitrilo que no contiene el inhibidor de polimerización aniónica usado en este ejemplo, se forma en el cátodo gran cantidad de polímero, en  
15 breve periodo de operación, y el acrilonitrilo es convertido en propionitrilo, y la selectividad a adiponitrilo disminuye progresivamente con el tiempo, y no se puede continuar la electrolisis debido a la formación de polímero. Esto se muestra en los ejemplos la y lb.  
20

Ejemplo la

25 En la misma cuba electrolítica usada en el ejemplo l, la solución catódica influente fué ajustada a la misma composición, para la fase acuosa, que fué usada en el ejemplo l, salvo en que no contenía fase aceitosa ni se añadió p-tolvenosulfonato de hexa-  
30



metiléndiamina a la solución de catolito. Específicamente, se preparó un catolito de una solución acuosa - de acrilonitrilo, añadiendo acrilonitrilo al efluente - del compartimiento catódico, y se separó la fase aceito  
 5 sa. La fase de solución acuosa resultante fué suministrada, ella sola, al corpartimiento catódico.

Las demás condiciones de la electrolisis fueron mantenidas iguales a las del ejemplo 1, ajustándose la solución influente del compartimiento catódico de ma-  
 10 nera que tenía la siguiente composición: 3,5% de acrilonitrilo, 9,5% de los mismos productos de electrolisis, consistentes en adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo, 72,0% de - agua y 15% de sulfato de tetrapropilamonio, que tenía  
 15 un pH igual a 3, y suministrada al compartimiento catódico a una velocidad de 30 cm/seg. Se efectuó la electrolisis usando una corriente eléctrica de 10 amp, a - temperatura de 40°C. Las circunstancias del comparti- miento anódico fueron las mismas que en el ejemplo 1:  
 20 En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 91,7% para el propionitrilo, 3,0% para el adiponitrilo, 1,0% para el oligómero y 0,2% para el éter bis-cianoetílico. Cuando se continuó la electrolisis bajo las mismas condicio-  
 25 nes durante 200 horas, se depositó polímero en el compar- timiento catódico, y aumentó gradualmente la selectivi- dad del propionitrilo, y la del adiponitrilo disminuyó durante la electrolisis. Por tanto, no fué posible man- tener un funcionamiento estable de la electrolisis, ba-  
 30 jo tales condiciones, durante un periodo largo

341745



5 Cuando se repitió el ejemplo, salvo en que se añadió a la solución catódica 3,5% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina, las selectividades a el propionitrilo, adiponitrilo y éter bis-cianoetílico - fueron casi las mismas, pero no hubo polímero en el cátodo ni en el compartimiento catódico, incluso después de un funcionamiento prolongado.

Ejemplo 1b

10 Se repitió exactamente el ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina a la emulsión suministrada al compartimiento catódico.

15 La emulsión catódica consistió en 100 partes de una solución acuosa y 30 partes de una fase aceitosa. La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 3,5% de acrilonitrilo, 9,5% de productos de electrolisis (adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo), 71,0% de agua y 15,0% de sulfato de tetrapropilamonio, y el pH fué igual a 3. La composición  
20 de la fase aceitosa de la emulsión influente en el compartimiento catódico fué 23,7% de acrilonitrilo, 64,2% de productos de electrolisis (adiponitrilo, propionitrilo y oligómero de acrilonitrilo), 9% de agua y 2,5% de  
25 sulfato de tetrapropilamonio. En 40 horas de electrolisis se formó una cantidad muy grande de polímero de acrilonitrilo, obturando la cuba, y ya no se pudo continuar el funcionamiento de la electrolisis. Del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el 95,5% fué convertido en propionitrilo, y solo el 4,1% en adiponitri-

30  
**341745**



10.

Ejemplo 1c

Se repitió cada uno de los ejemplos 1, la y lb a un pH igual a 7,6. En todos los casos se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo correspondiente.

Ejemplo 2

Se usó el equipo que comprendía la cuba electrolítica del ejemplo 1. Se hizo circular la solución anódica bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Una emulsión consistente en 100 partes de la fase de solución acuosa y 100 partes de la fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, a velocidad de 50 cm/seg. La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 2,0% de acrilonitrilo, 5,7% de adiponitrilo, 0,17% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,14% de oligómero de acrilonitrilo, 71,9% de agua, 17,0% de sulfato de tetractilamonio, 3,1% de p-toluenosulfonato de N,N'-dimetilhexametildiamina, y 100 ppm de metilcelulosa, y el pH fué igual a 8. La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al compartimiento catódico fué 22,0% de acrilonitrilo, 61% de adiponitrilo, 1,3% de propionitrilo, 0,1% de éter bis-cianoetílico, 1,5% de oligómero de acrilonitrilo, 3% de agua, 3% de sulfato de tetractilamonio, y 2% de p-toluenosulfonato de N,N'-dimetilhexametildiamina. La electrolisis se efectuó con una corriente de 10 amp y a una temperatura de 55°C. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acri-

341745



lonitrilo del catolito influente fueron obtenidos del  
efluente del compartimiento catódico, añadiendo acri-  
lonitrilo a la emulsión de catolito efluente, ajustan-  
do hasta la composición antes mencionada, y recirculan-  
do. Se hizo funcionar la cuba durante 300 horas. Por  
análisis de la emulsión catódica en este periodo de  
operación, el tanto por ciento de selectividad fué -  
2,8% para el propionitrilo, 94,5% para el adiponitri-  
lo, 2,3% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,2% -  
para el éter bis-cianoetílico. La emulsión efluente -  
del compartimiento catódico fué descargada del depósi-  
to de catolito, y sometida a sedimentación para sepa-  
rar la fase aceitosa. Para separar de la fase aceito-  
sa la sal electrolítica de soporte disuelta, aquella  
fué enviada por una torre de extracción continua en -  
contracorriente.

En la torre de extracción continua en con-  
tracorriente, se añadió agua gota a gota por la parte  
superior, y la fase aceitosa antes mencionada fué su-  
ministrada por el fondo. La cantidad de sal electrolí-  
tica de soporte contenida en la fase aceitosa fué ex-  
traída hasta un valor menor del 0,02%, usando agua en  
cantidad de solamente la décima parte de la cantidad  
de fase aceitosa.

El adiponitrilo fué recuperado por destila-  
ción de la fase aceitosa separada de la sal electrolí-  
tica de soporte.

Cuando la emulsión que contiene acrilonitri-  
lo en una fase aceitosa fué electrolizada de esta forma,  
aunque la concentración de acrilonitrilo en la solución



acuosa fué menor que 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no se formó polímero en la celda electrolítica, y la selectividad a propionitrilo no aumentó nunca a causa de la acumulación de polímero en el cátodo, fuese cual fuese el periodo durante el que se continuó la operación. Por el contrario, cuando se electrolizó la solución acuosa de acrilonitrilo en concentración menor del 5%, se mostró que el acrilonitrilo es convertido casi exclusivamente en propionitrilo, y no se formó adiponitrilo, pese a la presencia del anión inhibidor N,N'-dimetilhexametilén-p-toluenosulfonato. Además, cuando se electrolizó en este ejemplo una emulsión de acrilonitrilo que no contenía inhibidor de polimerización aniónica, se formó en el compartimiento catódico gran cantidad de polímero, en un corto periodo de operación, y, en consecuencia, el acrilonitrilo se convirtió en propionitrilo, debido a la acumulación de polímero en el cátodo, y la selectividad a adiponitrilo se hizo pequeña, y no se pudo continuar la electrolisis debido a la formación de polímero. Se obtuvieron los mismos resultados cuando se repitieron los ejemplos a pH igual a 3,3.

### Ejemplo 3

Se usó la celda electrolítica del ejemplo 1, y como solución anódica una solución de ácido sulfúrico 2N que se hizo circular con una velocidad de 30 cm/seg.

Se suministró al compartimiento catódico una emulsión consistente en 50 partes de una fase acuosa - continua y 100 partes de una fase aceitosa dispersada, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y elec-



trolizada a 40°C y con corriente de 15 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 4% de acrilonitrilo, 15,6% de adiponitrilo, 0,7% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,7% de oligómero de acrilonitrilo, 61,0% de agua, 17,0% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio y 1,0% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina cianoetilado, y el pH fué igual a 4,9. La composición de la fase aceitosa fué 16,4% de acrilonitrilo, 64,0% de adiponitrilo, 2,8% de propionitrilo, 2,8% de oligómero de acrilonitrilo, 7,0% de agua, 4% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio y 3% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina cianoetilado. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo presentes en la emulsión eran productos de electrolisis que fueron recirculados. Durante la electrolisis se añadió acrilonitrilo a la emulsión efluente del compartimiento catódico, y la emulsión homogeneizada resultante, ajustada a la composición mencionada, fué electrolizada durante 300 horas. Según el análisis de la emulsión catódica en este periodo de operación, el tanto por ciento de selectividad de cada producto fué 4,0% para el propionitrilo, 92,0% para el adiponitrilo, 4,0% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

La emulsión efluente del compartimiento catódico fué descargada del depósito de catolito, y dejada sedimentar para separar la fase aceitosa. Para separar la sal electrolítica de soporte, disuelta en esta fase



aceitosa, se usó una columna de extracción continua en contracorriente.

5 En esta columna de extracción continua en -  
contracorriente, se suministró agua gota a gota por la  
parte superior, y la fase aceitosa fué suministrada por  
el fondo. Sometiendo a extracción la fase aceitosa con  
una cantidad de agua tan pequeña como un quinto de la  
cantidad de fase aceitosa, se pudo reducir hasta menos  
de 0,03% la cantidad de sal electrolítica de soporte -  
10 contenida en la fase aceitosa.

El adiponitrilo se recuperó por destilación de la fase aceitosa tratada.

15 Cuando la emulsión que contiene acrilonitrilo fué electrolizada como en este ejemplo, aunque la concentración de acrilonitrilo en solución acuosa sea menor del 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no hubo formación de polímero en la cuba electrolítica y la selectividad a propionitrilo no aumentó durante un prolongado periodo de operación.

20 Por el contrario, cuando se electrolizó una -  
solución acuosa de acrilonitrilo, de concentración menor del 5%, el acrilonitrilo fué convertido casi exclusivamente en propionitrilo, y no se formó adiponitrilo. Además, cuando se electrolizó una emulsión de acrilonitrilo  
25 que no contenía inhibidor de polimerización aniónica, -  
se formó gran cantidad de polímero en el cátodo; y al -  
cabo de un corto periodo de operación el acrilonitrilo se convirtió principalmente en propionitrilo, y no se -  
pudo continuar la electrolisis. El cambio del pH del ca-  
30 tolito a 3,8 no provocó ningún cambio sustancial en nin-

341745



guno de los resultados antes mencionados.

Ejemplo 4

La cuba electrolítica usada fué de tipo similar al descrito en el ejemplo 1, y tenía como cátodo plomo puro con un área superficial igual a 10 x 10 cm, y como ánodo una aleación de plomo y antimonio, con la misma área superficial. La cuba tenía 10 cm de longitud, 10 cm de anchura y 2 mm de distancia entre la membrana de intercambio de cationes y el electrodo.

En la cuba electrolítica se suministró una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa continua y 10 partes de una fase aceitosa, a velocidad de 30 cm/seg, y fué electrolizada a 30°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 3,1% de acrilonitrilo, 4,9% de adiponitrilo, 75,2% de agua, 18,0% de sulfato de tetraetilamonio y 3,5% de p-tolueno sulfonato de hexametiléndiamina, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa fué 36% de acrilonitrilo, 56,0% de adiponitrilo, 6% de agua, 1% de sulfato de tetraetilamonio y 1% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina. Durante la electrolisis, la emulsión influyente al compartimiento catódico fué mantenida a la composición antes mencionada, y la electrolisis fué efectuada durante 6 horas. La selectividad de propionitrilo formado fué 8,3%, y la de adiponitrilo fué 85,0%.

Cuando la emulsión que contiene acrilonitrilo en los componentes de la fase aceitosa fué electrolizada como en este ejemplo, aunque la concentración de acrilonitrilo



nitrito en la solución acuosa fué menor del 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no se formaron polímeros, y la selectividad a propionitrilo no aumentó nunca, ni siquiera después de una operación prolongada.

5 Por el contrario, cuando se electrolizó una solución acuosa de acrilonitrilo en concentración menor del 5%, el acrilonitrilo fué convertido casi exclusivamente en propionitrilo, y no se formó adiponitrilo, a pesar de la presencia del inhibidor de polimerización aniónica. Además, cuando se electrolizó en este ejemplo  
10 una emulsión de acrilonitrilo que no contenía inhibidor de polimerización aniónica, se formó en el cátodo gran cantidad de polímero, en un corto periodo de operación, aumentando la selectividad a propionitrilo e impidiendo, finalmente, que siguiera la operación.  
15

#### Ejemplo 5

Se usó la celda electrolítica del ejemplo 1, salvo en que el ánodo consistió en platino, y tenía un área superficial de 10 x 10 cm, y el cátodo consistió  
20 en una aleación de plomo que contenía 1% de antimonio, y tenía la misma área superficial. Como solución anódica se hizo circular una solución de ácido sulfúrico - 0,5N, a velocidad de 40 cm/seg.

El cátodo fué una emulsión consistente en  
25 100 partes de una fase acuosa continua y 50 partes de una fase aceitosa dispersada, y fué hecho circular a velocidad de 15 cm/seg, y electrolizado a 37°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 2,5%  
30



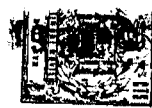
de acrilonitrilo, 8,5% de adiponitrilo, 68,5% de agua, 17,0% de sulfato de tetraetilamonio y 3,5% de trietilamina y naftalenosulfonato de trietilamina, que tenía un pH igual a 8. La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al cátodo fué 20,3% de acrilonitrilo, 62,2% de adiponitrilo, 6,5% de agua, 2,0% de etilsulfato de tetraetilamonio y 2,0% de trietilamina y naftalenosulfonato de trietilamina.

La electrolisis se efectuó durante 250 horas, manteniendo a la composición mencionada la emulsión influente del compartimiento catódico, Según análisis de la emulsión catódica, el tanto por ciento de selectividad fué 4,4% para el propionitrilo, 90,4% para el adiponitrilo, 5,3% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetilico.

Cuando se electrolizó como en este ejemplo la emulsión que contenía acrilonitrilo en los componentes de la fase aceitosa, aunque la concentración de acrilonitrilo en la solución acuosa fué menor del 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no se formaron polímeros, y la selectividad a propionitrilo no aumentó, ni siquiera después de una operación prolongada.

#### Ejemplo 6

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 1, salvo en que el cátodo fué una aleación de plomo y antimonio que tenía un área superficial igual a 10 x 10 cm, y el ánodo fué una aleación de plomo y antimonio que tenía la misma área superficial. Como solución anódica se hizo circular una solución de ácido sulfúrico



1N a velocidad de 30 cm/seg.

La emulsión, consistente en 100 partes de una fase acuosa y 30 partes de una fase aceitosa, fué hecha circular a velocidad de 10 cm/seg, y electrolizada a 50°C con una corriente de 10 amp.

5

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 3,1% de acrilonitrilo, 4,1% de adiponitrilo, 71,4% de agua, 17,0% de etilsulfato de trimetilamonio, y 3,9% de sulfato de tributilamina, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al compartimiento catódico fué 35% de acrilonitrilo, 46% de adiponitrilo, 6% de agua, 3,0% de sulfato de trietilamonio y 1,0% de sulfato de tributilamina. La electrolisis se continuó durante 24 horas manteniendo la anterior composición de la emulsión influente al compartimiento catódico. Según el análisis de la operación, el tanto por ciento de selectividad fué 13% para el propionitrilo, 83,0% para el adiponitrilo, 4,0% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

10

15

20

Cuando se electrolizó como en este ejemplo la emulsión que contiene acrilonitrilo en la fase aceitosa, aunque la concentración de acrilonitrilo en solución acuosa fué menor del 5%, se formó adiponitrilo con gran selectividad, y no se formaron polímeros, y la selectividad a propionitrilo no aumentó nunca.

25

#### Ejemplo 7

Se usó la celda electrolítica del ejemplo 1, y se hizo circular como anólito una solución de ácido sulfúrico 0,5N, a velocidad de 10 cm/seg.

30

5

10

15

20

25

30

Se suministró al compartimiento catódico una emulsión consistente en 50 partes de una fase acuosa y 100 partes de una fase aceitosa, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 40°C con una corriente de 10 amp. La composición de la fase acuosa de la emulsión catódica fué 4% de acrilonitrilo, 11,8% de adiponitrilo, 1,5% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,6% de oligómero de acrilonitrilo, 61,0% de agua, 18,0% de p-toluenosulfonato de tetrametilamonio, 2,5 de laurilsulfato de dietilamina, y 0,5% de p-toluenosulfonato de alfa-naftilamina, y el pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al compartimiento catódico fué 20,0% de acrilonitrilo, 58,0% de adiponitrilo, 3,1% de propionitrilo, 2,8% de oligómero de acrilonitrilo, 6% de agua, 3,0% de p-toluenosulfonato de tetrametilamonio, 1, % de laurilsulfato de dimetilamina y 0,5% de p-toluenosulfonato de alfa:naftilamino. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo, tanto de la fase acuosa como de la aceitosa, eran productos de electrolisis recirculados.

Durante la operación de electrolisis, la composición de la emulsión influente al compartimiento catódico fué mantenida en los valores mencionados, y la emulsión influente homogeneizada por adición de acrilonitrilo fué electrolizada durante 24 horas. Según el análisis de la operación, el tanto por ciento de selectividad fué 11,7% para el propionitrilo, 84,5% para el adiponitrilo, 4,1% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,2% para el éter bis-cianoetílico. La emulsión efluente del

341745



del compartimiento catódico fué desmenuado del depósito del catolito, y dejada sedimentar para separar la fase aceitosa. La sal electrolítica de soporte disuelta en esta fase aceitosa fué separada en una columna de extracción continua en contracorriente.

En esta columna de extracción continua en contracorriente, se suministró agua, gota a gota, por la parte superior, y la fase aceitosa fué suministrada por el fondo. Al comenzar la extracción la fase aceitosa con una cantidad de agua tan pequeña como un quinto de la cantidad de la fase aceitosa se pudo reducir hasta menos del 0,03% la cantidad de sal electrolítica de soporte contenida en la fase aceitosa.

El adiponitrilo fué recuperado por destilación de la fase aceitosa así tratada.

#### Ejemplo 8

Se usó la misma cuba electrolítica usada en el ejemplo 1, y se suministró como solución de anolito un ácido sulfúrico 0,5N, que se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué hecha circular por el compartimiento catódico, a velocidad de 30 cm/seg, y fué electrolizada a 30°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué 2% de acrilonitrilo, 6% de adiponitrilo, 10,5% de agua, 11,0% de sulfato de trimetilbenzoni-lamonio y 2,5% de acetato de nonametilamina, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emul-



si3n influente al c3todo fu3 22% de acrilonitrilo, 60,0% de adiponitrilo, 6,5% de agua, 3,0% de sulfato de trimetilbencilamonio y 2,0% de acetato de monometilamina.

5 Manteni3nd la composici3n de la emulsi3n influente al compartimiento cat3dico en los valores antes mencionados, fu3 electrolizada durante 24 horas. Seg3n el an3lisis de la operaci3n, el tanto por ciento de selectividad fu3 5,3% para el propionitrilo, 39,5% para el adiponitrilo, 4,5% para el olig3mero de acrilonitrilo, y 0,2% para el 3ter bis-ciano3tilico.

Ejemplo 9

Se us3 la misma c3lula electrol3tica usada en el ejemplo 1, y como an3lito una soluci3n de 3cido sulf3rico 0,9N, que se hizo circular a una velocidad de 60 cm/seg.

15 Una emulsi3n consistente en 100 partes de fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fu3 suministrada al compartimiento cat3dico, y hecha circular a una velocidad de 60 cm/seg, y electrolizada a 50°C, con una corriente de 10 amp.

20 La composici3n de la fase acuosa de la emulsi3n influente suministrada al compartimiento cat3dico fu3 4,0% de acrilonitrilo, 12,7% de adiponitrilo, 56,5% de agua, 12,5% de p-toluenosulfonato de metiltrietilamonio y 0,5% de Laurilsulfato de N,N'-dimetilhexametil3ndiamina, y su pH fu3 igual a 4. La composici3n de la fase aceitosa de la emulsi3n influente al compartimiento cat3dico fu3 18,7% de acrilonitrilo, 59,4% de adiponitrilo, 3% de agua, 6% de p-toluenosulfonato de metiltrietilamonio, y 2% de Laurilsulfato de N,N'-dimetilhexametil3ndiamina.

30 Se hizo operar la electrolisis durante 15 horas,



manteniendo en los valores anteriores la composición de la emulsión influente al compartimiento catódico. El tanto por ciento de selectividada fué 3,3% para el propionitrilo, 91,0% para el adiponitrilo, 5,2% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,5% para el éter bis-cianoetílico.

#### Ejemplo 10

Se usó la misma cuba electrolítica usada en el ejemplo 1, y como anolito se suministró una solución de ácido sulfúrico 1,0N, que fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg.

Una emulsión consistente en 150 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico y hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 42°C con una corriente de 10 amp: La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué 3,5% de acrilonitrilo, 4,1% de adiponitrilo, 71,5% de agua, 17,9% de sulfato de tetraetilamonio, y 3,5% de p-toluenosulfonato amónico, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al cátodo fué 39% de acrilonitrilo, 46,9% de adiponitrilo, 6,1% de agua, 3% de sulfato de tetraetilamonio y 2% de p-toluenosulfonato amónico. La electrolisis fué continuada durante 24 horas, manteniendo con la composición anterior la emulsión influente al compartimiento catódico. La selectividada fué 3,5% para el propionitrilo, 91,3% para el adiponitrilo, 5,0% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,2% para el éter bis-cianoetílico.

#### Ejemplo 11

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 1, y -



como anolito se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg una solución de ácido sulfúrico 0,5N.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y hecha circular a velocidad de 50 cm/seg, y electrolizada a 40°C con corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué 4,5% de acrilonitrilo, 10,1% de adiponitrilo, 55,2% de agua, 14,0 de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio, y 0,2% de ácido p-toluenosulfónico, y su pH fué igual a 2,4: La composición de la fase aceitosa de la emulsión influente al compartimiento catódico fué 24% de acrilonitrilo, 54,7% de adiponitrilo, 7% de agua, 7% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio, y 0,1% de p-toluenosulfonato. La electrolisis se continuó durante 24 horas, manteniendo en la composición anterior la emulsión influente al compartimiento catódico. El análisis mostró una selectividad de 5,3% para el propionitrilo, 88,2% para el adiponitrilo, 6,4% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

Se repite el ejemplo usando ácido oxálico, ácido acético y ácido sulfúrico, respetivamente, en vez de ácido p-toluenosulfónico. En todos los casos se forma adiponitrilo con gran selectividad.

#### Ejemplo 12

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 1, y como solución anódica se suministró una solución de ácido sulfúrico 1N, que se hizo circular a velocidad de



100 cm/seg.

5 Una emulsión consistente en 100 partes de -  
 una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué -  
 suministrada al compartimiento catódico, y hecha circula-  
 5 r a velocidad de 60 cm/seg, y electrolizada a 35°C -  
 con corriente de 10 amp.

10 La composición de la fase acuosa de la emul-  
 sión suministrada al compartimiento catódico fué 2,0%  
 de acrilonitrilo, 5,1% de adiponitrilo, 75,0% de agua,  
 17% de bencenosulfonato de tetrametilamonio, y 0,1% de  
 disulfuro de carbono, y su pH fué igual a 8. La compo-  
 sición de la fase aceitosa de la emulsión influente al  
 cátodo fué 22,6% de acrilonitrilo, 58,4% de adiponitri-  
 15 lo, 6,5% de agua, 3,0% de bencenosulfonato de tetrame-  
 tilamonio, y 0,2% de disulfuro de carbono. La electro-  
 lisis se continuó durante 24 horas, manteniendo en la  
 composición anterior la composición de la emulsión in-  
 fluente al cátodo. El análisis mostró una selectividad  
 de 6,8% para el propionitrilo, 86% para el adiponitrilo,  
 20 7,0% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,1% para el  
 éter bis-cianoetilico.

25 Cuando se repite el ejemplo usando sulfuro de  
 carbonilo y monóxido de carbono, respectivamente, en vez  
 de disulfuro de carbono, se formará adiponitrilo a par-  
 tir del acrilonitrilo, con gran selectividad.

30 Cuando se efectuó la electrolisis bajo las -  
 mismas condiciones que en este ejemplo, salvo en que -  
 se usaron compuestos acetilénicos como inhibidores de -  
 polimerización aniónica, se pudo formar adiponitrilo con  
 gran rendimiento, a partir del acrilonitrilo, sin forma-

341745

ción de polímero.



### Ejemplo 13

Se usó una cuba electrolítica similar a la del ejemplo 1, salvo en que el cátodo se hizo de aleación de plomo-antimonio, en vez de plomo, y como ánodo se hizo circular una solución de ácido sulfúrico - 0,5N, a velocidad de 30 cm/seg.

Una emulsión consistente en 100 partes de una solución acuosa y 50 partes de una fase aceitosa - fué suministrada al compartimiento catódico, y hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 50°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 2% de acrilonitrilo, 6% de producto de electrolisis (conteniendo 5,7% de adiponitrilo, 0,2% de propionitrilo, trazas de éter bis-cianoetílico y 0,2% de oligómero de acrilonitrilo), 71,5% de agua, 17,0% de sulfato de tetraetilamonio y 3,5% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina cianoetilado, y su pH fué igual a 3. La composición de la porción de fase aceitosa fué 22% de acrilonitrilo, 66% de producto de electrolisis (consistente en 62,1% de adiponitrilo, 1,2% de propionitrilo y 1,7% de oligómero de acrilonitrilo), 7% de agua, 3,0% de sulfato de tetraetilamonio, y 2% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina cianoetilado. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo de las fases acuosa y aceitosa, eran productos electrolisis.

Durante la electrolisis se añadió acrilonitri-

341745



lo a la emulsión efluente del compartimiento catódico,  
y la emulsión resultante fué ajustada hasta la composi-  
ción antes indicada, y homogeneizada. La electrolisis  
fué efectuada durante 300 horas. El análisis de la -  
5 emulsión catódica durante este periodo de operación -  
mostró una selectividad del 3,3% para el propionitrilo,  
34,0% para el adiponitrilo, 2,5% para el oligómero de  
acrilonitrilo, y 0,2% para el éter bis-cianoacético.  
La emulsión efluente del compartimiento catódico fué  
10 descargada del depósito de catolito, y sometida a sedi-  
mentación, para separar la fase aceitosa. La sal elec-  
trolítica disuelta en la fase aceitosa fué eliminada  
en una torre de extracción continua en contracorriente.

En la torre de extracción continua en contra-  
15 corriente se añadió agua, gota a gota, por la parte su-  
perior, y la fase aceitosa antes mencionada fué sumi-  
nistrada por el fondo. La cantidad de sal electrolíti-  
ca de soporte contenida en la fase aceitosa fué extraí-  
da hasta menos de 0,03% con una cantidad de agua igual  
20 a solamente un sexto de la cantidad de la fase aceito-  
sa.

El adiponitrilo fué recuperado por destila-  
ción de la fase aceitosa tratada.

#### Ejemplo 13a

25 Se repitió el ejemplo 13, salvo en que no se  
añadió hexametiléndiamino-p-toluenosulfonato, y se usó  
como catolito una solución acuosa de acrilonitrilo pre-  
parada añadiendo acrilonitrilo al efluente del compar-  
timiento catódico, después de separar la fase aceitosa.  
30 Por tanto, el catolito fué una solución acuosa homogé-



nea, en vez de una emulsión. Las demás condiciones de la electrolisis fueron iguales que en el ejemplo 13. La solución influente al compartimiento catódico fué ajustada de tal forma que contenía 6% del producto de electrolisis (consistente en acrilonitrilo, adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetilico y oligómero de acrilonitrilo), 75% de agua y 15% de sulfato de tetrapropilamonio, y tenía un pH igual a 3, y fué suministrada al compartimiento catódico a velocidad de 30 cm/seg. La electrolisis se efectuó con una corriente eléctrica de 10 amp., a temperatura de 50°C. Se hizo funcionar el ánodo de forma idéntica a la del ejemplo 13. En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 91,8% para el propionitrilo, 8,0% para el adiponitrilo, 1,0% para el oligómero y 0,2% para el éter bis-cianoetilico. Cuando se continuó la electrolisis bajo las mismas condiciones durante 200 horas, se depositó polímero en el compartimiento catódico, y la selectividad a propionitrilo aumentó gradualmente y disminuyó la selectividad a adiponitrilo, durante la electrolisis. Por tanto, no fué posible mantener un funcionamiento estable de la electrolisis bajo tales condiciones durante un periodo largo.

Sin embargo, cuando se añadió a la solución del catolito 3,5% de hexametiléndiamino-p-toluenosulfonato cianoetilado, no se formó polímero en el cátodo ni en el compartimiento del cátodo, incluso después de una operación prolongada.

#### Ejemplo 13b

Se repitió el ejemplo 13, salvo en que no se



añadió p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina a la emulsión suministrada al compartimiento catódico.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué, por tanto, 2% de acrilonitrilo, 6% de productos de electrolisis (adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo), 75% de agua y 17,0% de sulfato de tetraetilamonio, y la composición de la fase aceitosa fué, por tanto, 22% de acrilonitrilo, 66% de productos de electrolisis (adiponitrilo, propionitrilo y oligómero de acrilonitrilo,) 7% de agua y 5% de sulfato de tetraetilamonio. En 40 horas de electrolisis se formó una cantidad muy grande de polímero de acrilonitrilo. Del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el 95,5% fué convertido en propionitrilo, y solo el 4,1% en adiponitrilo.

#### Ejemplo 14

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, y se hizo circular como anolito ácido sulfúrico 2N, a velocidad de 30 cm/seg.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 35°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 4% de acrilonitrilo, 10,2% de adiponitrilo, 1,1% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,7% de oligómero de acrilonitrilo, 63% de agua, -



18,0% de p-toluenosulfonato de tetrametilamonio, 3,0% de laurilsulfato de dimetilamina y 0,1% de alfa-naftilamina, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa fué 22% de acrilonitrilo, 56,0% de adiponitrilo, 6,2% de propionitrilo, 3,6% de oligómero de acrilonitrilo, 6% de agua, 4% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio, 2% de laurilsulfato de dimetilamina y 0,3% de alfa-naftilamina. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo eran productos de electrolisis.

Durante la electrolisis se añadió acrilonitrilo a la emulsión efluente del compartimiento catódico, y la emulsión resultante fué ajustada hasta la composición antes mencionada, y homogeneizada. La electrolisis fué efectuada durante 24 horas. El análisis de la emulsión del cátodo durante este periodo de operación mostró una selectividad de 9,4% para el propionitrilo, 85,0% para el adiponitrilo, 5,5% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetílico. La emulsión efluente del compartimiento catódico fué descargada del depósito del catolito y sometida a sedimentación, para separar la fase acuosa. Para separar la sal electrolítica de soporte disuelta en la fase aceitosa, la fase aceitosa fué llevada por una torre de extracción continua en contracorriente.

Se añadió agua, gota a gota, en la torre de extracción continua en contracorriente, por la parte superior, y la fase aceitosa antes mencionada fué suministrada por el fondo. La cantidad de sal electrolítica de soporte contenida en la fase aceitosa fué extraída



hasta menos de 0,03%, usando agua en cantidad de solamente un octavo de la cantidad de fase aceitosa.

El adiponitrilo fué recuperado por destilación de la fase aceitosa tratada.

5

#### Ejemplo 15

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, con ácido sulfúrico 1N que circulaba a velocidad de 30 cm/seg, como anolito.

10

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué usada como catolito, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg. y electrolizada a 45°C con una corriente de 10 amp.

15

La composición de la fase acuosa de la emulsión efluente del cátodo fué 4% de acrilonitrilo, 10,1% de adiponitrilo, 0,3% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,3% de oligómero de acrilonitrilo, 66,0% de agua, 17,0% de sulfato de tetrapropilamonio, y 3,5% de benzenosulfonato amónico, y su pH fué igual a 7,5. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fué 24% de acrilonitrilo, 59% de adiponitrilo, 1,9% de propionitrilo, 17% de oligómero de acrilonitrilo, 9% de agua, 2% de sulfato de tetrapropilamonio, y 1% de p-toluenosulfonato amónico. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo de las fases acuosa y aceitosa eran productos de electrolisis recirculados.

20

25

30

Durante la operación de electrolisis, la composición de la emulsión influente al cátodo fué mantenida en los valores antes mencionados, por adición de



acrilonitrilo, y se electrolizó durante 24 horas. El análisis mostró una selectividad de 3,0% para el propionitrilo, 92,0% para el adiponitrilo, 2,6% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,2% para el éter bis-cianoetilico. La emulsión efluente del compartimiento catódico fué descargada del depósito de catolito, y se dejó que sedimentara, para separar la fase aceitosa, y se siguió tratando de la forma descrita en el ejemplo 13.

10

#### Ejemplo 16

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, y como solución de anolito se suministró ácido sulfúrico 2N, que se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg.

15

Se suministró al compartimiento catódico una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa, y fué hecha circular a velocidad de 50 cm/seg, y electrolizada a 30°C con una corriente de 10 amp.

20

La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué, 2,0% de acrilonitrilo, - 6,0% de adiponitrilo, 74,7% de agua, 17,0 de sulfato de tetraetilamonio, siendo el resto disulfuro de carbono, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fué 22% de acrilonitrilo, 64,6% de adiponitrilo, 6,5% de agua, 2,1% de sulfato de tetra-

25

etilamonio, y 0,3% de disulfuro de carbono.

30

La electrolisis fué continuada durante 3 horas. En función del acrilonitrilo consumido por electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 3,3% para el propionitrilo, 93,6% para el adiponitrilo, 2,7%



para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,2% para el éter-bis-cianoetílico.

5 Cuando se efectuó la electrolisis bajo las mismas condiciones, salvo en que se usó COS, CO y compuestos acetilénicos, en vez de disulfuro de carbono, también se formó adiponitrilo con gran rendimiento, a partir del acrilonitrilo, sin formación de polímero.

Ejemplo 17

10 Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, y como anolito se suministró, y se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico - 0,5N.

15 Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa de la siguiente composición, y 50 partes de una fase aceitosa de la siguiente composición, fué suministrada al compartimiento catódico y hecha circular a velocidad de 60 cm/seg, y electrolizada a 40°C con corriente de 10 amp. La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué 4% de acrilonitrilo, 4,4% de adiponitrilo, 0,6% de propionitrilo, -  
20 0,2% de oligómero y 55,6% de agua, 35,0% de metilsulfato de tetrametilamonio y 0,2% de ácido p-toluenosulfónico, y su pH fué igual a 2,4. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fué 40% de acrilonitrilo, 44% -  
25 de adiponitrilo, 6% de agua, 2,0% de sulfato de tetrametilamonio y 0,1% de ácido p-toluenosulfónico.

30 La electrolisis fué continuada durante 4 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 11,4% para el propionitrilo, 85,0% para el adiponitrilo, 3,5%



para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

5 Cuando se efectúa la electrolisis bajo las mismas condiciones de este ejemplo, salvo en que se usa ácido oxálico y ácido sulfúrico, respetivamente, en vez de ácido p-toluenosulfónico, se obtiene adiponitrilo con gran rendimiento, y no se forma polímero.

#### Ejemplo 18

10 Se usó la cuba del ejemplo 13, y se hizo circular como anolito, a velocidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 2N.

15 Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y fué hecha circular a velocidad de 60 cm/seg, y electrolizada a 40°C y con una corriente de 5 amp.

20 La composición de la fase acuosa de la emulsión influente al cátodo fué 4% de acrilonitrilo, 15,2% de adiponitrilo, 0,7% de propionitrilo, trazas de éter bis-cianoetílico, 1,0% de oligómero de acrilonitrilo, 68,0% de agua, y 18,0% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio, y su pH fué igual a 8. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fué 17,0% de acrilonitrilo, 64,0% de adiponitrilo, 3,1% de propionitrilo, 4,3% de oligómero de acrilonitrilo, 6% de agua y 5,5% de p-toluenosulfonato de tetraetilamonio. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo eran productos de electrolisis recirculados.

30 Durante la operación de electrolisis, la composición de la emulsión influente al cátodo fué manteni-



da en los valores antes indicados, por adición de acrilonitrilo, y se electrolizó durante 10 horas. El análisis mostró que la selectividad fué 4,3% para el propio nitrilo, 89,5% para el adiponitrilo, 6,0% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,2% para el éter bis-cianocotílico. La emulsión efluente del cátodo fué descargada del depósito de catolito, y dejada que sedimentara para separar la fase aceitosa. Para separar la sal electrolítica de soporte disuelta en esta fase aceitosa, se usó una columna de extracción continua en contracorriente.

En esta columna de extracción continua en contracorriente, se suministró agua gota a gota por la parte superior, y la fase aceitosa fué suministrada por el fondo. Sonetiendo a extracción la fase aceitosa con agua, en cantidad tan pequeña como un octavo de la cantidad de fase aceitosa, se pudo reducir hasta menos de 0,03% la cantidad de sal electrolítica de soporte contenida en la fase aceitosa.

El adiponitrilo se recuperó por destilación de la fase aceitosa así tratada.

#### Ejemplo 19.

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, y se suministró como solución de anolito, y se hizo circular a velocidad de 10 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 0,5N.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 50°C con una corriente de 15 amp.

**341745**



La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 4,5% de acrilonitrilo, 7,5% de adiponitrilo, 77,0% de agua y 11,0% de bencenosulfonato potásico, y su pH fué igual a 3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fué 34% de acrilonitrilo, 57% de adiponitrilo, 6% de agua y 3% de bencenosulfonato potásico. La emulsión fué electrolizada y recirculada al compartimiento catódico durante 10 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 9,3% para el propionitrilo, 80,5% para el adiponitrilo, 10,1% para el oligómero de acrilonitrilo, y 0,1% para el éter bis-cianoetilico. Se obtuvo el mismo resultado cuando se usó bencenosulfonato amónico en vez de bencenosulfonato potásico, en este ejemplo.

#### Ejemplo 20

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 13, y se suministró como solución de anclito, y se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 0,5N.

Se suministró al compartimiento catódico una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa, y fué hecha circular a velocidad de 50 cm/seg, y electrolizada a 40°C con una corriente de 5 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión influente suministrada al compartimiento catódico fue 2% de acrilonitrilo, 2% de adiponitrilo, 86,0% de agua, y 10,0% de cloruro de litio, y su pH fué igual a



3. La composición de la fase aceitosa de la emulsión fue 48,0% de acrilonitrilo, 35,0% de adiponitrilo, 5% de agua y 0,2% de cloruro de lito. La electrolisis se efectuó durante 6 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 18,3% para el propionitrilo, 74,0% para el adiponitrilo, 7,5% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

#### Ejemplo 21

Se usó una cuba electrolítica que tenía un cátodo de plomo con un área superficial de 10 x 10 cm, y un ánodo de plomo-antimonio con la misma área. El compartimiento anódico y el compartimiento catódico de la cuba estaban divididos por una membrana de intercambio de cationes, formada con copolímero sulfonado de divinilbenceno-estireno-butadieno, de 1 mm de espesor. Las dimensiones del compartimiento catódico y compartimiento anódico de la cuba electrolítica eran 10 cm de longitud, 10 cm de anchura y 1 mm de distancia entre la superficie del electrodo y la superficie de la membrana, mantenida por espaciadores. Se hizo circular el anolito mediante una bomba entre el compartimiento anódico y el depósito del anolito, y también se hizo circular el catolito, mediante una bomba, entre el cátodo y el depósito del catolito. Como solución de anolito se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 1M a velocidad de 10 cm/seg.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y fue hecha circular



a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 40°C con una corriente de 10 amp.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 2% de acrilonitrilo, 5,1% de adiponitrilo, 0,6% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,15% de oligómero de acrilonitrilo, 71,4% de agua, 17,0% de sulfato de tetrametilamonio, 3,5% de trietilamina y bencenosulfonato de trietilamina, y su pH fué igual a 8. La composición de la fase aceitosa fué 23% de acrilonitrilo, 58,9% de adiponitrilo, 7,7% de propionitrilo, 1,7% de oligómero de acrilonitrilo, 6% de agua, 2% de sulfato de tetrametilamonio, 1% de trietilamina y bencenosulfonato de trietilamina. El adiponitrilo, propionitrilo, éter bis-cianoetílico y oligómero de acrilonitrilo eran productos de electrolisis recirculados. Durante la electrolisis se añadió acrilonitrilo a la emulsión efluente del compartimiento catódico, y la emulsión resultante fué ajustada a la composición antes mencionada, y homogeneizada. Se hizo funcionar la electrolisis durante 300 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad fué 11,3% para el propionitrilo, 86,0 para el adiponitrilo, 2,5% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetílico. La emulsión efluente del compartimiento catódico fué descargada del depósito de catolito y sometida a sedimentación, para separar la fase aceitosa. Para separar la sal electrolítica de soporte disuelta en la fase aceitosa, se hizo pasar esta última por una torre



de extracción continua en contracorriente.

5 En la torre de extracción continua en contracorriente se añadió agua, gota a gota, por la parte superior, y la fase aceitosa antes mencionada fué suministrada por el fondo. La cantidad de sal electrolítica de soporte contenida en la fase acuosa fué extraída hasta menor de 0,03%, usando agua en cantidad de solamente un décimo de la cantidad de fase aceitosa.

10 El adiponitrilo se recuperó por destilación de la fase aceitosa tratada.

Ejemplo 22

Se usó la celda electrolítica del ejemplo 21, y se suministró como solución de anilino, a velocidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 6,5N.

15 Se suministró al compartimentocatódico, y se hizo circular a velocidad de 30 cm/seg, una emulsión consistente en 100 partes de fase acuosa y 50 partes de fase aceitosa, y se electrolizó a 40°C con una corriente de 15 amp.

20 La fase acuosa de la emulsión suministrada al cátodo tenía una composición de 4,5% de acrilonitrilo, 7,5% de adiponitrilo, 77,5% de agua, 11,0% de benzenosulfonato potásico y 3,5% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina y su pH fue igual a 3. La fase aceitosa tenía una composición de 33% de acrilonitrilo, -  
25 55% de adiponitrilo, 3% de benzenosulfonato potásico, 2% de p-toluenosulfonato de hexametiléndiamina y 7% de agua.

30 La electrolisis fué continuada durante 10 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la -

341745

**POOR  
QUALITY**



electrolisis, el tanto por ciento de selectividad de cada producto fué 9,3% para el propionitrilo, 30,5% para el adiponitrilo, 10,1% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetilico.

5

#### Ejemplo 23

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 21, y se hizo circular como anolito, a velocidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 0,5N.

10

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fue suministrada al compartimiento catódico, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 4000 con una corriente de 10 amp.

15

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 4% de acrilonitrilo, 3,5% de adiponitrilo, 71,5% de agua, 17,5% de cloruro de tetraetilamonio y 3,5% de p-tolueno sulfonato de hexanetiléndiamina, y su pH fue igual a 7.

20

La composición de la fase aceitosa fué 45,5% de acrilonitrilo, 40,0% de adiponitrilo, 6% de agua, 1,1% de cloruro de lito, y 1,1% de sulfonato de hexametiléndiamina.

25

La electrolisis fue continuada durante 6 horas. Entonces, en función del acrilonitrilo consumido en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad de cada producto de electrolisis fué 3,9% para el propionitrilo 33,0% para el adiponitrilo, 7,9% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetilico.

#### Ejemplo 24

30

Se usó la cuba electrolítica del ejemplo 21, y se suministró como anolito, y se hizo circular a velo-



cidad de 30 cm/seg, una solución de ácido sulfúrico 1N.

Una emulsión consistente en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase aceitosa fué suministrada al compartimiento catódico, y fué hecha circular a velocidad de 30 cm/seg, y electrolizada a 50°C - con una corriente de 10 amp.

La fase acuosa de la emulsión suministrada - al cátodo estaba compuesta por 2% de acrilonitrilo, - 5,4% de adiponitrilo, 74,7% de agua, 17,0% de sulfato - de tetraetilamonio y 0,3% de disulfuro de carbono, y te - nía un pH igual a 3. La fase aceitosa esta compuesta por 22,7% de acrilonitrilo, 63,5% de adiponitrilo, 7% de - agua, 2,1% de sulfato de tetraetilamonio y 0,3% de di - sulfuro de carbono. La electrolisis fué continuada du - rante 3 horas. En función del acrilonitrilo consumido - en la electrolisis, el tanto por ciento de selectividad del producto de electrolisis fué 3,3% para el propioni - trilo, 93,6% para el adiponitrilo, 2,9% para el oligóme - ro de acrilonitrilo y 0,2% para el éter bis-cianoetili - co.

Cuando se usan inhibidores de polimerización tales como p-toluenosulfonato, COS, CO y compuestos acetilénicos, en vez de disulfuro de carbono, se obtiene - adiponitrilo con gran rendimiento.

#### Ejemplo 25

Se usó la misma cuba electrolítica del ejem - plo 21, salvo en que el cátodo se hizo de platino, y se hizo circular como anolito, a velocidad de 5 cm/seg, - una solución de ácido sulfúrico 1,5N.

Se suministró al compartimiento catódico una



emulsión consistente en 50 partes de fase acuosa y 150 partes de fase aceitosa, y fue hecha circular a velocidad de 70 cm/seg, y electrolizada a 30°C con corriente de 7 amp.

5 La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimiento catódico fué 2% de acrilonitrilo, 2% de adiponitrilo, 80% de agua, 11% de cloruro de litio y 4% de bencenosulfonato de hexametiléndiamina, y su pH fué igual a 4.

10 La composición de la fase aceitosa fué 46% de acrilonitrilo, 36% de adiponitrilo, 5% de agua, 0,2% de cloruro de lito y 2% de bencenosulfonato de hexametiléndiamina. La electrolisis fué continuada durante 20 horas. En función del acrilonitrilo consumido en la -  
15 electrolisis, el tanto por ciento de selectividad del - producto de electrolisis fué 14% para el propionitrilo, 76% para el adiponitrilo, 8% para el oligómero de acrilonitrilo y 0,1% para el éter bis-cianoetilico.

#### Ejemplo 26

20 Cuando se repite cada uno de los ejemplos anteriores, bajo las condiciones de los ejemplos 1a y 13a, es decir, utilizando una solución correspondiente a la fase acuosa del catolito, en vez de la emulsión, se obtienen resultados correspondiente a los de los ejemplos  
25 1a y 13a, es decir, la selectividad a propionitrilo aumenta sustancialmente, a expensas de la selectividad a adiponitrilo, y durante la operación se deposita polímero en el compartimiento catódico y en el cátodo, lo que finalmente interfiere con la operación continua.

30 De la misma forma, cuando uno de los ejemplos



anteriores es repetido siguiendo el método expuesto en el ejemplo 1b y 13b, es decir, omitiendo el inhibidor de polimerización aniónica, se deposita polímero en el cátodo y en el compartimiento catódico, obturando eventualmente a la cula.

5

Como puede verse por lo que antecede, la hidrodimerización electrolítica de acrilonitrilo, según la invención, ofrece muchas ventajas sobre los procedimientos antes conocidos y los propuestos. Una ventaja primordial que se puede mencionar es la operación con una concentración de acrilonitrilo en solución acuosa menor que la que era posible antes, y que es una operación en un intervalo completamente fuera del intervalo enseñado en la técnica anterior. La operación dentro de este nuevo intervalo, que es posible por vez primera según la invención, tiene muchas ventajas, tales como la reducción de la formación de oligómero, la posibilidad de usar tales electrolíticas de soporte menos caras, y facilidad de separación y recuperación del producto. Además, cuando se trabaja según la invención, se hace posible por primera vez obtener un rendimiento casi cuantitativo de acrilonitrilo, y trabajar durante periodos prolongados sin disminución progresiva de la selectividad o rendimiento de acrilonitrilo.

10

15

20

El problema de la formación de polímero durante la electrolisis ha sido reconocido siempre por la técnica, y los intentos de la técnica anterior para su evitarlo, tal como, por ejemplo, añadiendo un inhibidor de polimerización del tipo de radicales libres, han resultado siempre no tener éxito. La solución de este problema por primera vez, según la invención, se basa en el resubimiento de

25

30

**341745**

**POOR  
QUALITY**



que el problema de la polimerización no se origina por una polimerización del tipo de radicales libres, sino - que se origina por un mecanismo de polimerización enteramente diferente, no originado por formación de radicales libres, sino causado por el campo o potencial eléctrico, lo que, sin pretender limitarse a ninguna teoría concreta, se puede denominar mecanismo de polimerización aniónica. En cualquier caso, la adición del inhibidor de polimerización aniónica, según las enseñanzas de la invención, evita eficazmente el problema de polimerización - que se presentaba antes, y elimina eficazmente el problema de depósito de polímero y obturación, que usualmente tenía lugar en el cátodo y en el compartimiento catódico, y suprime además la formación de propionitrilo, que se - puede atribuir a tales depósitos y obturación.

Aunque según la invención no se excluye la presencia adicional de un inhibidor de polimerización del tipo de radicales libres, tal como, por ejemplo, hidroquinona y similares, está claro que tales inhibidores de polimerización del tipo de radicales libres son completamente ineficaces para suprimir el tipo de polimerización que constituye un problema en la cámara catódica.

De nuevo, sin pretender limitarse a ninguna teoría, se cree que usando como catolito la emulsión, a diferencia de una solución, la combinación de la fase acuosa continua y fase aceitosa emulsificada, en el cátodo, evita eficazmente el atascamiento de acrilonitrilo, del tipo de precipitado, en el área de la superficie catódica, y tiende a hacer que el acrilonitrilo sea accesible y este disponible en la superficie catódica para la



hidrodimerización eficaz. Se cree que el inhibidor de polimerización aniónica no solo evita eficazmente una polimerización que es probable que tuviera lugar en la fase -  
 5 aceitosa concentrada, sino que, además, por alguna razón, mantiene activada la superficie del cátodo para la reacción de hidrodimerización, y suprime la formación de pro-  
 pionitrilo. Esta acción puede ser ayudada por uso de coloi-  
 des protectores, y, como se ha mencionado, la combinación  
 10 de agua y un coloide protector actuará por sí misma como inhibidor de polimerización aniónica, mientras que el agua sola es ineficaz para este fin.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón con fecha 14 de Junio de 1.966, bajo los números 37.988, 37.989 y 37.990, se acogen a los benefi-  
 15 cios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

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 siguientes:  
 25

1.- Procedimiento para la preparación de nitrilo del ácido adípico por hidrodimerización electrolítica de -  
 acrilonitrilo, trabajándose con acrilonitrilo y sales conductoras, en calidad de electrolitos que contienen peróxido  
 30

**341745**



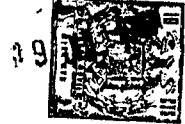
res de corriente, especialmente catolitos, caracterizada -  
dos porque en calidad de catolito se utiliza una emul -  
sión de aceite y agua, que contiene el acrilonitrilo di -  
suelto en la fase acuosa continua, en una concentración  
5 inferior a 5% en peso, y en la fase oleosa en una canti -  
dad suficiente para que el acrilonitrilo pase desde la -  
fase oleosa a la fase acuosa al consumirse la parte de -  
acrilonitrilo disuelta en el agua y porque además se aña -  
de al catolito un inhibidor contra la iniciación de una -  
10 polimerización aniónica, en una cantidad tal que se excluy -  
e prácticamente una polimerización del acrilonitrilo en  
la emulsión, iniciada por la corriente eléctrica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, -  
caracterizado porque se trabaja con sales conductoras, -  
15 que muestran solo limitadas propiedades oleófilas.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2, caracterizado porque en calidad de sales conductoras  
se utilizan sales de metal alcalino o alcalino-térreo, -  
sales de amonio o también sales de amonio cuaternario, -  
20 prefiriéndose aquí, sin embargo, las sales de amonio cua -  
ternario con limitadas propiedades oleófilas, por ejemplo  
las sales que en total no tienen más de 10 átomos de car -  
bono ligados con el nitrógeno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, -  
25 caracterizado, porque en calidad de sales conductoras se  
emplean sulfatos, halogenuros, fosfatos, arilsulfonatos,  
aralcohilsulfonatos, alcohilsulfatos y/o carboxilatos de  
compuestos de amonio cuaternario alifáticos, aromáticos  
y/o heterocíclicos.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1



a 4, caracterizada porque la emulsión contiene adicionalmente un disolvente orgánico, que preferiblemente posee - solo una pequeña solubilidad en agua.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-  
 racterizado porque como disolvente adicional se emplea al  
 menos un producto de la electrólisis, que puede ser tam -  
 bién un subproducto del procedimiento, presentándose espe -  
 cialmente el nitrilo del ácido adípico y/o el nitrilo del  
 ácido propiónico en una cantidad tal que la concentración  
 10 del acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa que se encuen -  
 tra por debajo de 5% en peso.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a  
 6, caracterizado porque en calidad de inhibidor de la poli -  
 merización aniónica se emplea al menos uno de los siguientes  
 15 compuestos: aminas o sales de aminas, amoníaco o sales de  
 amoníaco, alcoholes, ácidos orgánicos o inorgánicos, com -  
 puestos de acetileno, mercaptanos, sulfuros de dialcoholo,  
 oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, exisulfu -  
 ro de carbono, monosulfuro de carbono o de sulfuro de car -  
 20 bono, empleándose especialmente al menos uno de los siguien -  
 tes compuestos, hexametilendiamina, dimetilhexametileno -  
 diamina, cianoetilhexametilendiamina o sales de estos com -  
 puestos.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca -  
 25 racterizado porque en calidad de inhibidor de la polimeri -  
 zación aniónica se emplean compuestos con átomos de hidro -  
 geno activo.

9.-Procedimiento según la reivindicación 1, carac -  
 30 terizado porque al catolito que contiene agua se añade co -  
 loides protectores, tales como celulosas sustituidas por -

**341745**



alcoholo, y/o carboxiladas, tragacanto o materiales proteínicos, que aquí actúan especialmente también como - inhibidores de la polimerización aniónica.

5 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se trabaja con valores de pH dentro del margen de 1 a 10, preferiblemente entre 3 y 6.

10 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se trabaja a temperaturas de 0 a 30°C, preferiblemente de 15 a 70°C.

15 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se trabaja con cátoditos que contienen la sal conductora en la fase acuosa de la emulsión en una cantidad de aproximadamente 1 a 60% en peso, y el inhibidor de la polimerización aniónica en cantidades desde aproximadamente 10 ppm hasta 20% en peso.

20 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se trabaja con una célula dividida por un diafragma, y porque se conduce al cátodito a través del espacio catódico, de manera que la emulsión está siempre en contacto íntimo con el cátodo.

25 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque como anolito se emplea una solución acuosa de un ácido mineral, especialmente una solución acuosa de ácido sulfúrico.

30 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque como diafragma se utiliza una membrana intercambiadora de cationes.



16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se trabaja con cátodos de cobre, cadmio, estaño, plomo, mercurio y/o sus aleaciones.

5

17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque se trabajan como emulsiones, en calidad de catolitos, en las cuales la proporción en peso de fase oleosa a fase acuosa se encuentran entre 5:1 y 1:100, encontrándose preferiblemente el contenido de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa entre aproximadamente 2 y 5% en peso, mientras que éste puede constituir en la fase oleosa cantidades entre aproximadamente 1 y 2% en peso.

10

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se trabaja con densidades de corriente entre aproximadamente 3 y 30 amperios  $dm^2$ .

15

19.- Procedimiento para la preparación de nitrilo del ácido adípico.

20

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

La presente Memoria consta de setenta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 JUL 1967

P.l.

Alberto de Elizaga  
Por el

341745