

Ref. Kreisler: Anmeldung C  
Ref. Asahi: AFP-1967

30 AGO



341748

**Memoria descriptiva**

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

**a nombre de** ASAHI 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 FABRICACION ELECTROLITICA DE  
NITRILLO DE ACIDO ADIPICO" (Clase Internacional C07c)



Este invento se refiere a mejoras en la producción de adiponitrilo por hidrodimerización electrolítica de acrilonitrilo.

Es conocido que si se electrolizan un catolito que  
5 contiene acrilonitrilo y una sal de electrolito portador (sal conductora que sirve como electrolito que contiene portadores de corriente), el acrilonitrilo puede ser convertido en adiponitrilo en el catodo. Sin embargo, los intentos de utilizar o realizar esta hidrodimerización electrolítica de forma práctica han presentado dificultades. Aparte  
10 del problema de los bajos rendimientos y de la baja eficacia, tiene lugar la polimerización de acrilonitrilo, que impide progresivamente el funcionamiento y disminuye progresivamente el rendimiento de adiponitrilo, favoreciendo la formación de propionitrilo. Debido a esta reacción de  
15 polimerización, se ha mostrado como imposible realizar el procedimiento electrolítico durante periodos prolongados de tiempo.

Con el fin de superar el problema de los bajos rendimientos de adiponitrilo y de la formación predominante  
20 de propionitrilo, se ha propuesto, de acuerdo con las patentes USA 3.193.481, 3.193.480, y 3.193.477, utilizar una sal oleofílica como electrolito portador, tal como una sal oleofílica de amonio cuaternario, para aumentar la cantidad de  
25 acrilonitrilo que se disuelve en la solución de catolito. Con el fin de obtener beneficios sustanciales de este modo de trabajo en lo que respecta a la formación de adiponitrilo a expensas de y contra la formación de propionitrilo, es necesario mantener cantidades relativamente grandes del  
30 acrilonitrilo disueltas en la solución. Aunque las antedi-

341748



chas patentes USA mencionan cantidades mínimas de 5 y 10%, en la práctica se deben utilizar cantidades de acrilonitrilo disuelto en solución acuosa superiores a aproximadamente 20% con el fin de obtener algún efecto beneficioso práctico, suprimiendo la formación de propionitrilo. Cuando se utilizan concentraciones menores, de aproximadamente 10%, el procedimiento resulta antieconómico debido a una creciente formación de propionitrilo y cuando la concentración se aproxima al 5% prácticamente no se forma adiponitrilo. Con la utilización de las concentraciones más altas de acrilonitrilo, se agrava el problema causado por la polimerización, y cuando se forma el polímero y se deposita sobre la superficie del cátodo, el mismo no solo interfiere con el funcionamiento y con la eficacia, sino que produce a causa un cambio en la selectividad del procedimiento, de manera que se favorece la formación de propionitrilo a expensas de la formación de adiponitrilo, y disminuyen progresivamente los beneficios que se obtienen de la utilización de las mayores cantidades disueltas de acrilonitrilo. Con las mayores concentraciones de acrilonitrilo disuelto, la celda de electrólisis tenderá a resultar obstruida incluso después de un periodo de funcionamiento más corto. Se ha propuesto evitar estas desventajas añadiendo al catolito un inhibidor de la polimerización del tipo de radicales libres, tal como hidroquinona. Sin embargo, la utilización de dicho inhibidor de polimerización del tipo de radicales libres ha mostrado ser completamente ineficaz incluso en ausencia de oxígeno.

También se ha propuesto realizar la electrólisis utilizando un exceso de acrilonitrilo no disuelto en contacto

**341748**



con el catolito, o introducido en el mismo. Sin embargo la presencia de este acrilonitrilo no disuelto en la trayectoria de flujo o de circulación de la electrólisis ha agravado incluso más aún el problema de la polimerización. por ejemplo, en la patente francesa 1.401.175 se ha propuesto electrolizar acrilonitrilo en un catolito que contiene como sal de electrolito portador, una solución de hidróxido de sodio 0,7 a 1,2 N, e introducir acrilonitrilo no disuelto en exceso en el catolito, para mantenerlo disuelto hasta el grado máximo. Además del problema de polimerización causado por el acrilonitrilo disuelto y el no disuelto en exceso, la utilización de la solución de hidróxido de sodio da como resultado un pH mayor de 12, que origina nuevas dificultades, tales como la formación de éter biscianoetilico, y requiere trabajar a temperaturas relativamente bajas, lo cual origina nuevas dificultades y pérdida de eficacia.

Un objeto de este invento es el de superar los problemas de polimerización que aparecían hasta ahora en la hidrodimerización electrolítica de acrilonitrilo. Este y otros objetos resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Tal como se utiliza en la memoria y en las reivindicaciones, se pretende que el término "polímero" designe un polímero de bajo peso molecular de acrilonitrilo, que tenga un peso molecular de más de aproximadamente 500, determinado por la viscosidad intrínseca, y que ha de ser diferenciado de los materiales de más bajo peso molecular que comprenden el hidrotétrmero y el hidrotetrámero de acrilonitrilo, tales como el 2-cianoetil adiponitrilo, y similares que pueden ser denominados "oligómeros".

341748



De acuerdo con el invento, se ha descubierto con sorpresa que contrariamente a la creencia general en la técnica, el problema de formación de polímeros, que aparecía durante la hidrodimerización electrolítica de acriloni-

5 trilo, no estaba causado por un mecanismo de radicales libres, sino por un mecanismo de polimerización de tipo enteramente diferente que no procede de la formación de radicales libres, sino que está causado por la corriente, el campo o el potencial eléctrico. Sin pretender quedar ligado a

10 ninguna teoría particular, se cree que ésta polimerización transcurre por lo que se puede denominar un mecanismo de polimerización aniónica, y se ha encontrado que, de acuerdo con el invento, se puede eliminar eficazmente el problema de la polimerización añadiendo al catolito un inhibidor

15 de la polimerización aniónica. El término inhibidor de la polimerización aniónica, tal como se utiliza aquí, es definido como un aditivo que inhibirá o suprimirá la polimerización iniciada por un campo, una corriente o un potencial eléctrico, a diferencia de la polimerización inducida por

20 radicales libres, es decir un inhibidor que suprimirá la polimerización que transcurre por un mecanismo aniónico, diferente del mecanismo de radicales libres. Un inhibidor de la polimerización que únicamente actúa inhibiendo la

25 formación de radicales libres ha de ser distinguido o diferenciado del inhibidor de polimerización aniónica aquí definido, pero no está excluida dentro del alcance del invento la presencia opcional adicional de dicho inhibidor de la polimerización de radicales libres.

30 El hecho de que el tipo de polimerización que originaba el problema de la técnica anterior no está causado por



una polimerización del tipo de radicales libres y no puede ser evitado ni auxiliado utilizando un inhibidor de la polimerización de radicales libres, puede ser ilustrado por el siguiente experimento. En este experimento, se utilizó una celda de electrólisis con un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados por un diafragma de la forma de una membrana de intercambio de cationes. El cátodo tenía un área de 1 dm<sup>2</sup> y tanto el ánodo como el cátodo de la celda eran de plomo puro. Se utilizó como anolito una solución acuosa de ácido sulfúrico, y el catolito era una solución acuosa que contenía 15% en peso de acrilonitrilo 39% de para-toluenosulfonato de tetraetilamonio, 1000 ppm de hidroquinona y que contenía adicionalmente 20% de productos de la electrólisis, es decir adiponitrilo propionitrilo, éter bis-cianoetílico etc. El pH del catolito era de 8. Tanto el catolito como el anolito fueron hechos circular a una velocidad de flujo de 20 cm/segundo, siendo hecho circular de esta manera un total de 2 litros de catolito. La electrólisis se condujo a una temperatura de 45°C con una densidad de corriente de 10 amperios/dm<sup>2</sup>.

Durante el funcionamiento, el rendimiento de propionitrilo aumentó progresivamente, tal como se puede observar en la tabla I siguiente, y disminuyó progresivamente la eficacia de corriente de la celda. La eficacia de corriente para el propionitrilo, indicada en la Tabla I, está medida en terminos de la corriente consumida para la formación de propionitrilo dividida por la cantidad total de corriente eléctrica consumida.

341748



TABLA I

	<u>Periodo de trabajo de la electrólisis (horas)</u>	<u>Eficacia de corriente para la producción de propionitrilo</u>
5	1	6 %
	10	11 %
	20	18 %
	40	40 %
	60	72 %

10

Al final de un periodo de trabajo de 60 horas, se desmontó la celda y se encontró que un polímero de acrilonitrilo amarillo de 0,2 mm de espesor cubría la superficie del cátodo. El inhibidor de la polimerización de radicales libres, la hidroquinona, era por lo tanto completamente ineficaz para impedir la formación de polímeros y su deposición sobre el cátodo. Sin embargo, si el catolito es solamente hecho circular sin hacer pasar la electricidad, no tiene lugar la polimerización, indicando claramente que la polimerización está causada por un mecanismo de polimerización aniónica iniciado por la corriente eléctrica.

15

20

25

La mejora de acuerdo con el invento, es decir la adición al catolito del inhibidor de la polimerización aniónica, puede ser utilizada con uno cualquiera de los modos o métodos conocidos o convencionales de hidrodimerizar electrolíticamente acrilonitrilo, en los cuales se hace pasar una corriente eléctrica a través de un catolito que contiene acrilonitrilo y una sal de electrolito portador.

30

La mejora de acuerdo con el invento, es decir la utilización del inhibidor de la polimerización aniónica, puede

**34 1.748**



ser utilizada de ésta manera en particular con los procedimientos electrolíticos conocidos, utilizando como catolito una solución que contiene acrilonitrilo disuelto y una sal de electrolito portador.

5           La mejora de acuerdo con el invento, puede ser utilizada también en procedimientos en los que está presente un exceso de acrilonitrilo no disuelto, o está presente acrilonitrilo en una fase heterogénea.

10           También se realiza la mejora de acuerdo con el invento, cuando se efectúa la hidrodimerización electrolítica utilizando como catolito una emulsión del tipo de aceite en agua, que contiene acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa preferiblemente en una baja concentración, y acrilonitrilo en exceso en la fase oleosa discontinua o emulsificada tal  
15           como se describe en las solicitudes de patente de la firma solicitante, que corresponden a las solicitudes de prioridad japonesa números de serie 37.988 y 37.989, presentadas el 14 de junio de 1.966. Cuando está presente el acrilonitrilo en una forma no disuelta en la fase o solución de  
20           catolito acuoso, es preferible utilizar un inhibidor de la polimerización aniónica que sea, al menos en parte, soluble y/o miscible con el acrilonitrilo no disuelto.

25           El inhibidor de la polimerización aniónica deberá estar presente en una cantidad suficiente para suprimir la polimerización de acrilonitrilo inducida por la corriente eléctrica, y generalmente deberá estar presente en una cantidad que oscila entre 10 ppm y 10% en peso del catolito.

30           Como inhibidor de la polimerización aniónica se puede utilizar uno cualquiera de los inhibidores conocidos de la polimerización que transcurre por un mecanismo aniónico.



Así uno cualquiera de los compuestos que son generalmente eficaces para impedir la polimerización aniónica puede ser utilizado de acuerdo con el invento para impedir la polimerización durante la electrólisis. En general, los inhibidores de la polimerización aniónica son compuestos que reducen la carga negativa de un doble enlace y que también impiden que el acrilonitrilo recubra la superficie del cátodo estabilizando la solución acuosa de acrilonitrilo o por ejemplo, la fase acuosa de una emulsión de acrilonitrilo en las proximidades del cátodo, y asegurando de esta manera que el cátodo entre en contacto con la emulsión. Es preferible que el inhibidor de la polimerización aniónica esté presente tanto en la fase acuosa como en la oleosa de la emulsión y, correspondientemente, se prefieren inhibidores de la polimerización aniónica que tienen grupos polares, y no polares, es decir grupos oleofílos e hidrófilos. Son particularmente útiles los compuestos que tienen átomos de hidrógeno activo, tales como aminas, amoníaco, sales de aminas y de amoníaco, alcoholes, acetatos orgánicos e inorgánicos, compuestos de acetileno y similares. El agua es un compuesto que tiene átomos de hidrógeno activo, pero por sí sola no actuará como un inhibidor de la polimerización aniónica de acuerdo con el invento. Sin embargo, se ha encontrado que el agua, en combinación con un coloide protector, tal como materiales proteínicos, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa o tragacanto, actuará eficazmente como inhibidor de la polimerización aniónica, y ésta combinación está incluida como un inhibidor de la polimerización aniónica de acuerdo con el invento. También se pueden utilizar oxígeno y compuestos que contienen oxígeno,

34.1748



tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono y oxisulfuro de carbono, así como compuestos de azufre, tales como mercaptanos, sulfuro de carbono, disulfuro de carbono y sulfuros de dialcoholo.

Ejemplos de inhibidores apropiados de la polimerización aniónica incluyen ácidos inorgánicos, compuestos de ácidos carboxílicos y compuestos de ácidos sulfónicos, que tienen especialmente radicales sulfónicos alcohilarílicos, arílicos y aralcohílicos, ya que estos compuestos tienen a la vez radicales hidrofílicos y oleofílicos. El compuesto a-  
minico puede ser amoníaco, aminas primarias, secundarias o terciarias o sus sales, que tienen como aniones radicales de ácido orgánico o inorgánicos, carbonatos, radicales de ácidos sulfónicos arílicos, alcohilarílicos o aralcohílicos o radicales de sulfato de alcoholo. Aminas eficaces pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias o aminas heterocíclicas alifáticas o aromáticas, por ejemplo monoalcoholaminas, monoalconolaminas dialcanol, aminas, piperidina, pirrolidina o morfolina, alcoholenodiaminas y polialcoholenopoliaminas, etc. Se prefieren especialmente como inhibidores de la polimerización aniónica amoníaco, cloruro de amonio, sales de amonio, de ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, para-toluenosulfonato de amonio, benzenosulfonato de amonio, metanosulfonato de amonio, laurilsulfonato de amonio, aminas o sales de amina tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, aminopenteno, hexilamina, alilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-sec-butilamina, di-n-amilamina, metil-etilamina, trimetilamina, 2, 2', 2'' - triclora-

341748



trietilamina, tri-n-propilamina, tri-n-butilamina, trisiso-  
butilamina, tri-n-amilamina, metildimetilamina, etilenodia-  
mina, propilenediamina, trietilenodiamina, 1,3-diaminobu-  
tano, 1,4-diaminobutano, pentametilenodiamina, hexametilo-  
5 nodiamina, octametilenodiamina, es, eraina, ciclohexilamina,  
diciclohexilamina, anilina, 2-aminobifenil, o 4-aminobife-  
nil, alfa-naftilamina, beta-naftilamina, o-, m- y p-toluidi-  
na, o-3-xilidina, o-4-xilidina, m-2-xilidina, m-4-xilidina,  
m-5-xilidina, p-2-omidina, pseudocomidina, mesidina, o-m-  
10 y p-cloroanilina, 2,5-dicloroanilina, o-, m-, y p-nitroa-  
nilina, c- y p-anisidina, cresidina, o- y p-fenetilina, 5-  
nitro-2-bromoxianilina, beta-fenilatilamina, difenilamina,  
fenil-alfa-naftilamina, fenil-beta-naftilamina, monometil-  
amilina, monoetil-anilina, trifenilamina, dimetil-anilina,  
15 dietil-anilina, etilbencil-anilina, o-m- y p-fenilenodiamina,  
m- y p-toluilonodiamina, bencilina, o-toluidina, etc., ami-  
nas sustituidas o sales de amina que contienen radicales al-  
coholo, alcanol, alcoholarilo, o arilo, tales como radica-  
les metilo, etilo, oxietilo, cianoetilo, butilo, propilo,  
20 bencilo, y otros radicales, como aniones de sales de amina  
antes mencionadas, se pueden mencionar los sulfatos, clo-  
ruros, bromuros, yoduros, percloratos, fosfatos, clorosul-  
fonatos, alcohol-sulfonatos, aniones de ácidos carboxílicos,  
aniones de ácidos sulfónicos, aniones de ácidos arilsulfó-  
25 nicos, y aniones de ácidos alcoholarilsulfónicos. Ejemplos  
específicos incluyen aniones de ácido benceno sulfónico,  
ácido benceno disulfónico, ácido o-, m- ó p-toluenosulfóni-  
co, ácido o-, m- ó p-etilbenceno sulfónico, ácido o-, m- ó  
p-cumeno sulfónico, ácido o-, m- ó p-teramil-benceno sulfó-  
30 nico, ácido o-, m- ó p-hexil-benceno sulfónico, ácido o-xi-

341748



leno-4-sulfónico, ácido p-xileno-4-sulfónico, ácido m-xileno-4  
o 5-sulfónico, ácido mesitileno-2-sulfónico, ácido dureneno-3-sul-  
fónico, ácido pentametilbencenosulfónico, ácido o-dipropil-  
benceno-4-sulfónico, ácido alfa- o beta-naftaleno sulfónico  
5 ácido o-, m- ó p-bifenilsulfónico y ácido alfa-metil beta-  
naftaletno sulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etano-  
sulfónico, ácido lauril sulfónico, ácido metil sulfúrico,  
ácidoetil sulfúrico, ácido lauril sulfúrico, ácido fórmico,  
10 ácido acético, ácido propiónico, ácido cloroacético, ácido  
dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido hexahidrobencóxi-  
co, ácido nicotínico, ácido oxálico, ácido melónico, ácido  
adípico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido ftálico,  
ácido fenil-acético, y similares. Entre estos aniones aque-  
llos que pueden ser reducidos de manera comparativamente  
15 fácil en el cátodo pueden ser desventajosos para la hidro-  
dimerización del acrilonitrilo. En general, cualquier clase  
de las aminas y aniones antes indicados pueden combinarse  
una con otra. Ya que la Utilización industrial principal  
del adiponitrilo es para la fabricación de hexametilendia-  
20 mina que es una materia prima del nylon, se prefiere, espe-  
cialmente para la reacción de hidrodimerización de acrole-  
nitrilo, utilizar hexametilendiamina o sus derivados susti-  
tuidos tales como los halogenuros, acitiluros, o derivados al-  
cohilos o cianoetilados, o sus sales, como inhibidor de la  
25 polimerización aniónica.

Los compuestos más preferidos como inhibidores de la  
polimerización aniónica son ácidos sulfúricos, ácido clorídri-  
co, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, etanol, me-  
tanol, acetileno y sus derivados, metil-, etil-, hexil-, Lau-  
30 ril- y otros alcohol-mercaptanos, monóxido de carbono, dió-

341748



xido de carbono, sulfuro de dimetilo, disulfuro de carbono, ácido bencenosulfónico, ácido o-, m- ó p-toluenosulfónico, ácido o-, m- ó p-etil bencenosulfónico, ácido o-, m- ó p-cumenosulfónico, ácido o-, m- ó p-ter-amilbencenosulfónico, 5 o-, m- ó p-hexilbencenosulfónico, ácido o-xileno-4-sulfónico, ácido p-xileno-4-sulfónico, ácido m-xileno-4- ó 5-sulfónico, ácido mesitileno-2-sulfónico, ácido dureno-3-sulfónico, ácido pentametilbenceno sulfónico, ácido o-dipropilbenceno-4-sulfónico, ácido alfa- o beta-naftaleno sulfónico, 10 ácido o-, m- ó p-bifenil sulfónico y ácido alfa-metil-beta-naftaleno sulfónico y las aminas antedichas o las sales de amina derivadas de estas aminas y los aniones de los ácidos antes mencionados.

Tal como se ha mencionado, la electrólisis se puede 15 realizar en una cualquiera de las celdas convencionales o conocidas. De la manera más preferible, la electrólisis se efectúa en una celda que está provista de un diafragma que separa el compartimento catódico del compartimento anódico, y está provista de medios para hacer circular de manera separada al anolito y al catolito. Como sal de electrolito 20 portador utilizada en la celda, o en el catolito cuando se utiliza una celda del tipo de diafragma, se puede utilizar cualquier sal que haga conducir al catolito, que no se descargue en el cátodo, y que permita que el acrilonitrilo sea hidrodimerizado por la electrólisis. 25

Como tales sales se pueden mencionar sales orgánicas o inorgánicas de los metales alcalinos o alcalino-térreos, tales como por ejemplo sales de litio, sódio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario. 30 Se pueden utilizar también sales de amonio y sales de amo-

341748



5  
10  
15  
20  
25  
30

nio cuaternario de ácidos orgánicos e inorgánicos. Se prefieren las sales de amonio cuaternario, tales como sulfatos, halogenuros, sulfonatos, alcoholisulfonatos, o sales de ácidos orgánicos tales como acetatos, etc. y sus derivados. Se prefieren especialmente las sales alifáticas de amonio cuaternario, sales aromáticas de amonio cuaternario, sales heterocíclicas de amonio cuaternario, por ejemplo, sales de tetraalcoholamónio, sales de tetraalcanolamónio, sales de alcoholtrialcanolamónio, sales de dialcoholdialcanolamónio, sales de alcoholtrialcoholamónio, sales N-heterocíclicas de N-alcohol amonio. Como aniones de la sal de electrolito portador se pueden utilizar aniones de ácidos inorgánicos y orgánicos. Son preferibles los aniones de sulfato, cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, fosfato, y clorosulfonato, los aniones de ácidos sulfónicos, tales como ácidos arilsulfónicos y ácidos alcoholaril sulfónicos, por ejemplo aniones de ácido benceno sulfónico, ácido o-, m- ó p-tolueno sulfónico, ácido o-, m- ó p-etilbenceno sulfónico, ácido o-, m- ó p-cumeno sulfónico, ácido o-, m- ó p-ter-amilbenceno sulfónico, ácido o-, m- ó p-hexilbenceno sulfónico, ácido o- ó p-xileno-4-sulfónico, ácido m-xileno-4- ó 5-sulfónico, ácido mecitileno-2-sulfónico, ácido dureno-3-sulfónico, ácido pentametilbenceno sulfónico, ácido o-dipropil-benceno-4-sulfónico, ácido alfa- ó beta-naftaleno sulfónico, ácido o-, m- ó p-bifenilsulfónico y ácido alfa-metil-beta neftalenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácidos laurilsulfónico y, aniones de ácidos alcohol sulfónicos, por ejemplo aniones de ácido metil sulfuro, de ácido etil sulfúrico, y los aniones de ácidos carboxílicos, por ejemplo aniones de ácido fórmico ácido acé-

341748



tico, ácido propiónico, ácido cloroacético, ácido dicloroa-  
cético, ácido tricloroacético, ácido hexahidrobencóico, á-  
cido nicotínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido adí-  
pico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido tartárico, áci-  
5 do ftálico, y ácido fenilacético, etc. Entre estos aniones,  
aquellos que pueden ser reducidos fácilmente en el cátodo  
pueden originar desventajas para hidrodimerizar acrileni-  
trilo. Generalmente, la sal de electrolito portador puede  
ser preparada a partir de una clase cualquiera de los catio-  
10 nes y aniones antesdichos. Los más preferidos son los com-  
puestos de sulfato de amonio cuaternario, tales como, por  
ejemplo, sulfato de tetrametil, amonio, sulfato de tetretil-  
amonio, sulfato de tetrapropilamonio, sulfato de tetrabutil-  
amonio, sulfato de trimetilenolamonio, sulfato de metil-  
15 piridinio, sulfato de etilpiridinio, sulfato de trimetilben-  
cilamonio, sulfato de trietilbencilamonio, sulfato de fenil-  
trimetilamonio, sulfato de feniltriethylamonio, etil sulfato de  
feniltriethylamonio, sulfato de tetrametiltoluileno diamonio,  
y sulfatos de amonio cuaternario, tales como teluanosulfonato  
20 de tetraetilamonio, bencenosulfonato de tetraetilamonio,  
cumenosulfonato de tetraetilamonio, p-etilbenceno sulfonato  
de tetraetilamonio, bencenosulfonato de tetraetilamonio,  
toluenosulfonato de tetrametilamonio, o-toluenosulfonato de  
N, N-dimetilpiperidinio, p-tolueno, sulfonato de N,N'-dimetil-  
25 piperidinio, bisfenilsulfonato de N,N'-dimetil piperidinio,  
naftaleno sulfonato de tetrabutil amonio, toluenosulfonato  
de tetrabutilamonio, amilbencenosulfonato de tetrapropila-  
monio, alfa-etil- beta-naftaleno sulfonato de tetrapropila-  
monio, p-toluenosulfonato de tetraetanolamonio, cumeno sulfonato  
20 de tetraetanol amonio, bencenosulfonato de tetrabutanol amonio,

341748



xileno sulfonato de tetrabutanol amonio, p-toluenosulfonato  
de tetrapentil amonio, hexilbenceno sulfonato de tetrapentil  
amonio, p-cumeno-3-sulfonato de tetrapentanolamionio, bence-  
no sulfonato de tetrapentanol amonio, tolueno sulfonato de  
5 metil etril amonio, mesitileno-2-sulfonato de metiltrie-  
tilamionio, sulfonato de trimetiletetilamionio, tolueno sulfo-  
nato trimetiletetilamionio, alfa- o beta-naftalenosulfonato  
de trietilpentilamionio, butilbencenosulfonato de trimetil-  
pentilamionio, bencenosulfonato de trimetiletanolamionio, to-  
10 luenosulfonato de trimetiletanolamionio, hexilbencenosulfo-  
nato de N,N'-dietilpiperidinio, hexilbencenosulfonato de  
N-metil pirrolidinio, tolueno sulfonato de N,N'-dietilpri-  
peridinio, toluenosulfonato de N-metil pirrolidinio, tolu-  
eno sulfonato de N,N'-diisopropil morfelinio sulfonato de  
15 N,N'-dibutilmorfolinio, sulfonato de N,N'-diisopropilbife-  
nil morfolinio, p-bifenil sulfonato de N,N'-dibutil morfo-  
linio, toluenosulfonato de feniltrietilenomionio, bencenosul-  
fonato de trimetilfenilamionio, toluenosulfonato de trimetil-  
naftilamionio, toluenosulfonato de demetilbencilfenilamionio,  
20 toluenosulfonato de dibenciletetilfenil amonio, o similares,  
y alcoholisulfonatos, halogenuros y sulfonatos de metal al-  
calino, tales como metilsulfato de tetrametil amonio, etil-  
sulfato de tetraetil amonio, etilsulfato de trimetiletetil  
amonio, sulfato de trimetiletetilmetil-fenil amonio, haloge-  
25 nuro de fenil trimetil amonio, halogenuro de tetraetilamo-  
nio, halogenuro de tetrapropilamionio, halogenuro de tetra-  
butil amonio, tolueno sulfonato de potasio, bencenosulfona-  
to de sodio y fosfato de bencil trimetril amonio etc.

Aunque en ciertas publicaciones de la bibliografía

341748



se han mencionado compuestos de aminas primarias, secundarias y terciarias como sales de electrolito portador, las mismas no son apreciadas de acuerdo con el invento, ya que se ha encontrado que cuando se utilizan estas sales, se produce predominantemente propionitrilo. Por lo tanto, estas sales de aminas primarias, secundarias y terciarias no deberán ser consideradas como sales apropiadas de electrolito portador de acuerdo con el invento.

La sal particular de electrolito portador que se habrá de escoger dependerá de las condiciones de trabajo deseadas y de la concentración deseada de acrilonitrilo disuelto que se habrá de mantener en solución acuosa. Si se desea mantener mayores concentraciones de acrilonitrilo disuelto, es necesario utilizar una sal de electrolito portador que contenga grupos hidrófobos, es decir grupos oleofílicos, tales como, por ejemplo, sales sulfónicas de amonio cuaternario alcohílico, arílico o alcohilarílico, o utilizar adicionalmente un solubilizador para el acrilonitrilo, tales como un alcoínil-, aril- o alcohilaril sulfonato o sulfato.

Si, por otra parte, de acuerdo con la realización preferida del invento se desea mantener una baja concentración de acrilonitrilo disuelto, se prefiere utilizar, en calidad de sal de electrolito portador sales que tengan propiedades poco oleofílicas, es decir que tengan una limitada capacidad de disolver el acrilonitrilo en la fase acuosa, tales como, por ejemplo, sulfatos o halogenuros de amonio cuaternario, que tienen una ventaja adicional desde el punto de vista de la economía.

Las cantidades de la sal de electrolito portador

**341748**



pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo de las condiciones de trabajo deseadas y pueden variar, por ejemplo, entre 1 y 60% en peso, aunque generalmente se prefieren cantidades entre aproximadamente 10 y 40% en peso, refiriéndose las cantidades a todo el catolito líquido. La cantidad y el tipo de la sal de electrolito portador se deberán escoger de manera que el pH de catolito pueda ser mantenido entre aproximadamente 1 y 10, y preferiblemente entre 3 y 9. La sal de electrolito portador puede ser distribuida de acuerdo con consideraciones de equilibrio entre la fase acuosa de la emulsión, pero su presencia es requerida sólo realmente en la fase acuosa.

En general, la hidrodimerización electrolítica de acrilonitrilo a adiponitrilo se puede efectuar de acuerdo con uno cualquiera de los modos de trabajo convencionales o conocidos, en las celdas conocidas y convencionales, simplemente añadiendo de forma adicional al catolito el inhibidor de la polimerización aniónica. Además, es preferible de acuerdo con el invento, añadir adicionalmente coloides protectores al catolito. Se puede utilizar uno cualquiera de los coloides protectores conocidos o convencionales, tales como materiales proteínicos, carboximetilcelulosa, metil celulosa, etil celulosa, o tragacanto, y las cantidades de estos coloides protectores pueden variar, por ejemplo, entre 10 ppm y 10% en peso. Se ha encontrado además que la adición de los coloides protectores, por sí mismos al catolito produce ventajas,

Cuando se realiza la hidrodimerización electrolítica utilizando una emulsión del tipo de aceite en agua, tal como se indica en las solicitudes pendientes de la firma

341748



solicitante que corresponden a las solicitudes de prioridad japonesa, números de serie 37.988 y 37.989, presentadas el 14 de junio de 1.966, se pueden utilizar todos los modos de trabajo que se describen en estas solicitudes. La emulsión es una emulsión del tipo de aceite en agua que tiene una fase acuosa continua que contiene disuelta una sal de electrolito portador del tipo anteriormente descrito, y preferiblemente en la forma de una sal de amonio cuaternario y más preferiblemente de una naturaleza poco oleofílica, que no tenga más de 10 átomos de carbono unidos al nitrógeno. El acrilonitrilo se distribuye en forma de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa y en la fase oleosa, en cantidad suficiente para suministrar acrilonitrilo adicional a la fase acuosa cuando se agota el acrilonitrilo en esta fase. La emulsión que contiene el acrilonitrilo puede formarse de cualquier manera conocida o convencional emulsificando el acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo con otro material orgánico, tal como se describe seguidamente. La emulsión se puede realizar mezclando, agitando o removiendo conjuntamente los materiales, o utilizando cualquiera de los dispositivos emulsificadores o mezcladores mecánicos conocidos. Se pueden añadir emulsificadores convencionales, tales como agentes tensioactivos y/o coloides protectores. Como ejemplos preferidos de coloides protectores, se pueden mencionar materiales proteínicos, carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa, y tragacanto. Ejemplos preferidos de agentes tensioactivos incluyen cualquiera de los jabones o detergentes sintéticos conocidos, tales como por ejemplo alcohol-benceno sulfonatos. Se pueden utilizar para los fines proyectados, cantidades



convencionales de los coloides protectores y de los agentes tensioactivos, cantidades que pueden variar entre 10 ppm y 10 % en peso. La cantidad de la fase oleosa en relación a la fase acuosa puede variar dentro de amplios límites, desde 5 veces en peso, hasta 1/100 del peso, y más preferiblemente entre tres veces y 1/10 veces el peso de la fase acuosa. Por lo tanto, la cantidad de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa puede variar también dentro de amplios límites y puede oscilar entre cantidades tan pequeñas como 1/10: en peso, y cantidades tan altas como 60% en peso. La natural solubilidad del acrilonitrilo en agua, dentro del margen de temperaturas de trabajo que se ha de encontrar, no pasará de 10% y generalmente está en el margen de aproximadamente 7%, de manera que si se han de mantener en la fase acuosa mayores concentraciones, es necesario utilizar una sal de electrolito portador, o un agente auxiliar que tenga características tensioactivas, es decir grupos hidrófilos e hidrófobos, tal como es conocido en la técnica. Sin embargo, de acuerdo con el invento es preferible mantener una concentración relativamente baja de acrilonitrilo disuelto, ya que cuando se trabaja de acuerdo con esta enseñanza del invento resulta posible y factible por primera vez obtener una alta conversión del acrilonitrilo en adiponitrilo, sin formación de propionitrilo, y la utilización de la menor concentración del acrilonitrilo disuelto ofrece la ventaja de que se ha hecho mínima la formación de oligómeros y ofrece condiciones de trabajo más económicas. Por lo tanto, de acuerdo con el invento, es preferible mantener la concentración de acrilonitrilo disuelto en un valor menor de 5% y más preferiblemente entre 2 y 5% en

341748



peso.

Con el fin de mantener esta baja concentración preferible de acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa de la emulsión, puede resultar necesario disolver un diluyente orgánico en la fase acuosa. Este diluyente puede ser cualquier compuesto alifático o aromático no reactivo, que, en parte sea preferiblemente sólo ligeramente soluble a la fase acuosa de la emulsión. Se ha encontrado que la más preferible es utilizar materiales del tipo forzado en la electrólisis, tales como adiponitrilo y/o propionitrilo como diluyente, en una cantidad suficiente para ajustar la concentración del acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa.

Ejemplos de otros diluyentes que se pueden utilizar incluyen disolventes polares o no polares, tales como acetonitrilo, dioxano, dimetil formaldehído, dimetil acetoamida, benceno, bencenos sustituidos, pentanos, heptano, hexano, éter de petróleo y similares. En algunos casos, ha sido preferible utilizar, en cantidad de diluyente, el producto de la electrólisis después de ser transformado o purificado.

El contenido del diluyente orgánico puede variar entre 1 y 50% en peso y, naturalmente, una porción del mismo se distribuye espontáneamente en la fase oleosa de la emulsión. Dicho diluyente o diluyentes pueden constituir cualquier porción deseada de la fase oleosa, y pueden constituir entre aproximadamente 1 y 99% en peso de esta fase. La concentración del acrilonitrilo en la fase oleosa sólo necesita ser suficiente para que esté disponible acrilonitrilo para pasar a la solución de la fase acuosa después de una disminución de la concentración de acrilonitrilo en esta fase acuosa. Para este fin, la concentración del acrilonitrilo

**341748**



nitriilo en la fase oleosa deberá ser mayor de 1% y preferiblemente deberá ser al menos de 20%, y más preferiblemente deberá estar entre 20 y 70% en peso.

5 Cuando el catolito es una emulsión, la concentración del inhibidor de la polimerización aniónica depende del tipo de inhibidor, y puede variar, por ejemplo, entre 10 ppm y 10%. La concentración del inhibidor de la polimerización aniónica en la fase oleosa de la emulsión puede variar entre 0,01 y 10% en peso.

10 Tal como se ha mencionado, la electrólisis se puede realizar en cualquier celda electrolítica convencional, siendo hidromerizado el acrilonitrilo con un potencial de cátodo de aproximadamente -1,9 y -2,0 voltios S.C.E. (Equivalente de Cable Normalizado). Las sales de electrolito portador, tal como se ha mencionado, proporcionan la conductividad eléctrica necesaria, pero no se descargarán en el cátodo con éste potencial. Por lo tanto la electrólisis se puede realizar haciendo pasar simplemente la corriente eléctrica entre el cátodo y el ánodo a través de la emulsión. Sin embargo, se ha encontrado que es preferible utilizar una celda que tenga compartimentos anódicos individuales separados por un diafragma, y que utilizan un anolito separado. Como anolito se prefiere una solución de ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, 15 ácido nítrico, y ácido fosfórico en una concentración menor de 60%, siendo el ácido sulfúrico el más satisfactorio. Sin embargo, es también posible utilizar ácidos orgánicos tales como ácido monoalcohol sulfúrico, o ácidos sulfónicos aromáticos o alifáticos, o en general cualquier ácido que suministre con facilidad los iones hidrogeno consumi-

20

25

30

341748



5 dos en el cátodo. El ánodo puede ser de cualquier material y preferiblemente de uno que no sea corroído por el oxígeno, tal como por ejemplo platino, níquel, siliciuro de níquel, Duriiron, plomo o aleaciones de plomo, tales como la aleación de plomo y antimonio.

10 El diafragma que separa el compartimento anódico del compartimento catódico puede ser de construcción convencional, por ejemplo de vidrio sinterizado, de material laminar poroso, de papel pergamino, o material similar. Sin embargo es preferible utilizar como diafragma una membrana de intercambio de cationes, ya que en este caso los iones hidróxilo generados en el cátodo pueden ser neutralizados cuantitativamente por el ión hidrógeno que se desplaza selectivamente a través de las membranas de intercambio de cationes desde los compartimentos anódicos. Una membrana de intercambio de cationes particularmente apropiada es una que tiene grupos de ácido sulfónico y grupos de ácidos carbónico, tales como por ejemplo una membrana formada por polímeros del tipo de estireno y divinilbenceno sulfonados. La membrana de intercambio de cationes puede ser de tipo homogéneo o heterogéneo, y ya que con la utilización de la misma se pueden neutralizar de manera cuantitativa los iones hidróxilo generados en el cátodo, el pH del compartimento catódico puede ser mantenido en un valor constante. Es deseable que durante el flujo de la corriente de membrana de intercambio de cationes transfiera solamente los iones hidrógeno y no permita la transferencia de los otros componentes, tales como los iones sulfatos o el acrilonitrilo desde el compartimento catódico al compartimento anódico. Cuando el pH del compartimento catódico cambia debido a una neutra-

15  
20  
25  
30

341748



lización insuficiente causada por una pequeña cantidad del anión de la sal de electrolito portador que pasa a través de la membrana y descarga electricidad en el ánodo, se puede ajustar la emulsión añadiendo ácidos, tales como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido tolueno sulfúrico. Como cátodo se prefiere un material que tenga una alta sobretensión conrolación de electródo de hidrógeno, tal como por ejemplo cobre, cadmio, plomo, estaño, mercurio, o aleaciones de estos metales. La emusión que es sometida a la electrólisis es hecha circular preferiblemente a través del cátodo y, tal como se ha mencionado, puede contener disolventes tales como acetonitrilo, dioxano, etilénglicol, dimetil formamida, dimetil acetoamida, etanol, o similares.

La electrólisis se realiza preferiblemente mientras se mantiene el pH del catolito entre aproximadamente 1 y 10, ya que cuando se supera este valor, tiene lugar una excesiva formación de éter bis-cianoetílico, y cuando el pH resulta demasiado bajo, tiene lugar generación de hidrógeno en el cátodo. El pH preferido está entre 3 y 9, y en algunos casos es deseable mantener casi neutro al catolito.

Es deseable construir el compartimento católico de manera que el catolito pueda ser hecho circular de manera forzada hacia el cátodo a una alta velocidad.

Una superficie de cátodo horizontal no es generalmente favorable, debido a los problemas de descarga de gases, y cuando se utilizan compartimentos múltiples, es preferible mantener distanciadores o separadores en cada compartimento con el fin de poder mantener una distancia fija en cada compartimento y facilitar un flujo turbulento. Se se pueden utilizar distanciadores del tipo de los que se



utilizan convencionalmente entre membranas de intercambio de iones en equipos de electrodiálisis. También es preferible hacer circular al anolito a través del compartimento anódico y se prefieren velocidades de flujo entre 0,1 y 200 cm por segundo, y preferiblemente de 5 a 100 cm por segundo tanto en el compartimento anódico como en el catódico.

La electrolisis se puede conducir a cualquier temperatura hasta la del punto de ebullición del acrilonitrilo, aunque se prefieren temperaturas entre 0 y 30°C. Desde luego, la solubilidad del acrilonitrilo en la fase acuosa de la emulsión aumenta con temperaturas crecientes.

Si la temperatura es demasiado baja, tienden a formarse oligómeros, y si es demasiado alta tiene lugar la formación de éter bis-cianoetílico y de propionitrilo. Con temperaturas crecientes disminuye la resistencia, requiriendo de esta manera un menor consumo de energía eléctrica. Se deberán tomar en consideración todos estos factores para determinar las condiciones óptimas de trabajo.

La densidad de corriente puede variar dentro de amplios límites, aunque se prefieren densidades entre 3 y 30 amperios por dm<sup>2</sup>. Se deberá evitar una densidad de corriente demasiado baja ya que de esta manera aumenta el costo de construcción de la celda de electrolisis, mientras que por otra parte, con una densidad de corriente demasiado alta el voltaje de la electrolisis resulta alto, y correspondientemente aumenta el consumo de energía.

El adiponitrilo producido por la electrolisis puede ser recuperado de manera convencional. Así, por ejemplo, cuando se utiliza un catolito del tipo de emulsión, la e-

**341748**



mulsi6n puede ser retirada del compartimento cat6dico y puede ser separada en una fase acuosa y en una fase oleosa y los productos de la electr6lisis pueden ser recuperados de las fases separadas, y particularmente de la fase oleosa. Una porci6n de toda fase acuosa separada puede ser convertida de nuevo en una emulsi6n a~adiendo acrilonitrilo adicional, y puede ser reciclada al compartimento cat6dico.

La separaci6n de la emulsi6n, es decir la rotura o destrucci6n de la emulsi6n del catolito saliente se puede efectuar por operaciones bien conocidas y convencionales, tal como por ejemplo por sedimentaci6n, separaci6n centrifuga, filtraci6n o similares, lo cual puede ser facilitado mediante calentamiento. El adiponitrilo formado puede ser recuperado entonces de la fase oleosa separada por m6todos convencionales, tales como destilaci6n, absorci6n, extracci6n, o similares. Tambien es posible separar la mayor parte del acrilonitrilo y del adiponitrilo lavando con agua la fase oleosa, con el fin de eliminar la sal de electrolito portador y el inhibidor de la polimerizaci6n ani6nica.

Con una concentraci6n menor de acrilonitrilo acuoso disuelto, se facilita en gran manera la separaci6n. Con dicha menor concentraci6n es posible utilizar sales de electrolito portador que son comparativamente debilmente oleof6licas y de esta manera s6lo se disuelven en la fase oleosa en una peque~a concentraci6n. La presencia de la menor concentraci6n de estas sales en la fase oleosa facilita la extracci6n, y permite la utilizaci6n de un extractor que tenga un peque~o n6mero de etapas te6ricas. Utilizando la baja concentraci6n de acrilonitrilo acuoso disuelto que es posible de acuerdo con el invento, aumenta correspondiente-

341748



mente la proporción relativa de adiponitrilo formado a acrilonitrilo en la fase oleosa, facilitando de esta manera la separación del adiponitrilo desde el acrilonitrilo. Por ejemplo, cuando se trabaja de acuerdo con este modo de trabajo, es relativamente pequeña la cantidad de acrilonitrilo que se ha de separar por destilación del adiponitrilo, lo cual facilita la operación de destilación y su economía. En general, cuando se utilizan sales de electrolito portador de amonio cuaternario, las sales que tengan un número total de átomos de carbono unidos al nitrógeno de 10 o menos, pueden ser consideradas como debilmente oleofílicas y, por lo tanto, son preferidas como sales de electrolito portador de amonio cuaternario, debido al hecho de que con la utilización de las mismas, el acrilonitrilo sólo se disolverá en la fase acuosa en una concentración relativamente baja, lo cual produce no solo las ventajas de separación y recuperación del producto que se acaban de describir, sino que también facilita la eficacia y el rendimiento de la electrolisis propiamente dicha. Tal como se ha mencionado las sales más preferidas son las que son incapaces de aumentar la solubilidad del acrilonitrilo hasta más de 10% en peso, y más preferiblemente las que no permiten la disolución de mas de aproximadamente 5% en peso en la fase acuosa real del catolito.

25 Cuando se utilizan concentraciones relativamente altas de acrilonitrilo acuoso disuelto, tal como se requería en los métodos de la técnica anterior, la separación resulta más molesta y difícil, y puede requerir procedimientos de extracción múltiple o mayores instalaciones de destilación y mayores costos de funcionamiento.



En general, cuando se trabaja, de acuerdo con el invento, con una emulsión de catolito que contiene la fase oleosa, no se requiere un procedimiento separado de extracción inicial, para separar inicialmente la fase oleosa disuelta de la fase acuosa y, tal como se ha mencionado puede ser separada con facilidad. Después de esta separación la extracción puede estar limitada a una única etapa de eliminar la sal de electrolito portador y el inhibidor de la polimerización aniónica desde la fase oleosa separada, lo cual, tal como se ha mencionado, se puede efectuar frecuentemente mediante un simple lavado con agua, por ejemplo en una columna, utilizando procedimientos de flujo en isocorriente o en contracorriente. La extracción de dichas sales se puede realizar también con soluciones que consisten principalmente en agua, pero que pueden contener acrilonitrilo, tal como, por ejemplo, en una concentración hasta la de su saturación. Después, estas soluciones de extracción pueden ser convertidas en la emulsión de catolito de acuerdo con el invento.

Los productos de electrólisis pueden ser fraccionados en adiponitrilo, propionitrilo, los oligómeros y similares, después de la eliminación de la sal de electrolito portador. Desde luego, el acrilonitrilo y el adiponitrilo pueden ser separados uno de otro por procedimientos convencionales tales como destilación.

Los siguientes ejemplos están dados a título ilustrativo y no limitativo.

Ejemplo 1.- Se utilizó una celda de electrólisis que tenía un cátodo de plomo con un área de la superficie de 10 cm x 10 cm 1 dm<sup>2</sup> y un ánodo de plomo y antimonio con el

341748

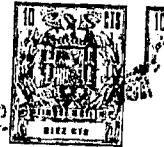


mismo área. El compartimento anódico y el compartimento catódico de la celda estaban separados por una membrana de intercambio de cationes de 1 mm de espesor, formada por un copolímero de divinilbenceno-estireno-butadieno sulfonato. Las dimensiones del compartimento catódico y del compartimento anódico de la celda de electrolisis eran de 10 cm de longitud y 10 cm de anchura, con una distancia de 1 mm entre la superficie del electrodo y la superficie de la membrana, mantenida por distanciadores separadores. El anolito fué hecho circular por una bomba entre el compartimento anódico y el deposito de anolito, y el catolito también fué hecho circular por una bomba entre el cátodo y el depósito de catolito. En calidad de anolito se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 2 N con un caudal o velocidad de flujo de 30 cm/segundo. Se condujo la electrólisis con una corriente de 10 amperios a una temperatura de 50°C.

El catolito era una solución acuosa de 6,0% de acrilonitrilo, 2,0% de adiponitrilo, 0,1% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,1% de oligómeros de acrilonitrilo, 71,3% de agua, 17,0% de sulfato de tetraetilamonio, 3,5% de para-tolueno sulfonato de hexametilenodiamina, y su pH era de 3. El adipo-nitrilo, el propionitrilo, el éter bis-ciano-etílico y los oligómeros de acrilonitrilo eran los productos de la electrólisis reciclados.

Durante la electrólisis, se añadió acrilonitrilo a la solución saliente del compartimento catódico para la extracción de los productos de la electrólisis y se ajustó la solución acuosa resultante del producto saliente a la composición antedicha, y se recicló. Se continuó la electrólisis durante 300 horas. En términos de acrilonitrilo

**341748**



consumido, el porcentaje de selectividad de cada producto era de 6% para el propionitrilo, de 68% para el adiponitrilo, de 5,8% para los oligómeros de acrilonitrilo y de 0,2% para el éter bis-ciano-etílico.

5            Después de la extracción de adiponitrilo por adición de acrilonitrilo y separación en una fase oleosa, la fase oleosa fué hecha pasar a través de una columna de extracción continua en contracorriente.

10            En esta columna de extracción continua en contracorriente, se suministraba agua por goteo desde su parte superior y la fase oleosa era suministrada desde el fondo. Extrayendo la fase oleosa con agua en una cantidad tan pequeña como 1/10 de la cantidad de fase oleosa, era posible disminuir hasta menos de 0,03% la cantidad de la sal de electrolito portador contenida en la fase oleosa.

15            El adiponitrilo fué recuperado por destilación de la fase oleosa tratada.

20            Cuando la solución que contenía el inhibidor de la polimerización aniónica en la solución de catolito fué electrolizada de esta manera, se formó adiponitrilo con alta selectividad, no se formó polímero y no aumentó la selectividad hacia el propionitrilo durante un prolongado periodo de trabajo.

25            En lugar de para-tolueno sulfonato de hexametileno diamina, se pueden utilizar sulfato de hexametileno diamina acetato de N,N'-dimetil hexametileno diamina o diciano etil hexametileno diamina, con los mismos resultados.

30            Ejemplo 1a.- Se repitió el ejemplo 1, excepto que no se añadió a la solución de catolito el para-tolueno sulfonato de hexametileno diamina. La solución entrante del

341748



compartimento catódico fué ajustada de esta manera a una composición de 6,0% de acrilonitrilo, 2% de adiponitrilo, 0,1% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,1% de oligómeros de acrilonitrilo, 74,5% de agua y 17,0% de sulfato de tetraetil amonio, y su pH fue ajustado a 3. Esta solución entrante fué suministrada al compartimento catódico con una velocidad de flujo o caudal de 30 cm/segundo. La electrólisis se condujo con una corriente eléctrica de 10 amperios y a una temperatura de 50°C. Por análisis de la solución catódica después de 100 horas de funcionamiento, el porcentaje de selectividad, en términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, era de 91,8% de propionitrilo, de 6,0% de adiponitrilo, de 1,0% para el oligómero, y de 0,2% para el éter bis-ciano etílico. Algunas cantidades de polímero se depositaron en el compartimento catódico y sobre la superficie del cátodo y la selectividad hacia el propionitrilo aumentó gradualmente, y la del adiponitrilo disminuyó durante la electrólisis. Correspondientemente, no era posible mantener satisfactoriamente el funcionamiento de la electrólisis bajo dichas condiciones durante un largo periodo.

Ejemplo 2.— Se utilizó la célula de electrólisis del ejemplo 1. excepto que el cátodo estaba hecho de una aleación de plomo que contenía 7% de antimonio. Se utilizó como ánodo una solución de ácido sulfúrico 1 N, que circulaba con una velocidad de flujo o caudal de 30 cm/segundo. En el compartimento catódico se suministró una solución acuosa y ésta fué hecha circular a una velocidad de flujo de 20 cm/segundo y electrolizada a 50°C con una corriente de 10 amperios.

La composición de solución acuosa en el compartimen-

341748



to catódico era de 15% de acrilonitrilo, 19,2% de adiponitrilo, 1,5% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,5% de oligómeros de acrilonitrilo, 38,8% de agua, 23,0% de para-tolueno sulfonato de tetraetilamonio, 100 ppm de metil celulosa y 3,0% de sulfato de trietilamina, y su pH era de 8. El diaponitrilo, el propionitrilo, el éter bis-ciano-etílico y los oligómeros de acrilonitrilo eran los productos de la electrólisis reciclados. Durante la electrólisis, se añadió acrilonitrilo a la solución saliente del compartimento catódico, y se ajustó la solución acuosa resultante a la antedicha composición. Se condujo la electrólisis durante 300 horas. En términos de acrilonitrilo consumido por electrólisis, el porcentaje de selectividad era de 7,1% para el propionitrilo, de 90,0% para el adiponitrilo, de 2,5% para los oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,4% para el éter bis-ciano-etílico.

La emulsión saliente del compartimento catódico fué descargada del depósito de catolito, se añadió acrilonitrilo, y se sedimentó además para separar una fase oleosa. Se recuperó adiponitrilo de esta fase oleosa. Para separar sal disuelta de electrolito portador de la fase oleosa, dicha fase oleosa fué hecha pasar a una torre de extracción continua en contracorriente.

En la torre de extracción continua en contracorriente, se añadió agua por goteo desde la parte superior, y la antedicha fase oleosa fué suministrada desde el fondo. La cantidad de sal de electrolito portador, contenida en la fase oleosa, fué extraída hasta dejar menos de 0,03%, con una cantidad de agua de solamente 1/8 veces la cantidad de la fase oleosa.

341748



Se recuperó adiponitrilo por destilación de la fase oleosa tratada.

Ejemplo 2a.- Se repitió el ejemplo 2, excepto que no se añadieron sulfato de trimetilamina ni metilcelulosa a la solución suministrada al compartimento catódico. De esta manera, se ajustó la solución entrante del compartimento catódico a una composición de 15% de acrilonitrilo, 19,2% de adiponitrilo, 1,5% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,5% de oligómeros de acrilonitrilo, 42% de agua y 23,0% de sulfato de tetraetilamonio, y tenía un pH de 6,1. Esta solución entrante fué suministrada al compartimento catódico con una velocidad de flujo o caudal de 30 cm/segundo. Se condujo la electrólisis con una corriente de 10 amperios y a 50°C. Como solución de anolito, se utilizó una solución de ácido sulfúrico 1 N y se la hizo circular a 30 cm/segundo. Del acrilonitrilo consumido por electrólisis durante 200 horas de funcionamiento, el 65,0% fué convertido en propionitrilo, el 12,4% en adiponitrilo, el 1,8% en oligómeros, y el 0,8% en éter bis-cianoetílico.

En este momento, cuando se desmontó la celda de electrólisis, se encontró que se había acumulado polímero de acrilonitrilo en el compartimento catódico. Al final de la electrólisis, se encontró que la selectividad para el propionitrilo aumentaba gradualmente, mientras que disminuía la selectividad para el adiponitrilo. Por lo tanto, bajo tales condiciones no era posible continuar satisfactoriamente la electrólisis durante un largo periodo.

Ejemplo 3.- La celda de electrólisis tenía un cátodo hecho de plomo puro con un área de la superficie de 10



cm x 10 cm 1 dm<sup>2</sup> y un ánodo hecho de aleación de plomo y antimonio con el mismo área de la superficie. Las dimensiones del compartimento catódico y del compartimento anódico eran de 10 cm de longitud y 10 cm de anchura, y tenían una distancia de 2 mm entre los electrodos y la superficie de la membrana. Una solución acuosa fué suministrada a la celda de electrólisis y fué hecha circular a través de la misma con la velocidad de flujo de 20 cm/segundo, y fué electrolizada a 20°C con una corriente de 10 amperios.

La composición de la solución acuosa en el compartimento catódico era de 8,5% de acrilonitrilo, 6,5% de adiponitrilo, 62,8% de agua, 17,0% de etosulfato de tetraetilamonio, 100 ppm de metil celulosa y 3,5% de para-tolueno sulfonato de N,N'-dimetil hexametileno diamina, y su pH era de 6. En términos de acrilonitrilo consumido durante la electrólisis, el porcentaje de selectividad era de 12,0% para el propionitrilo, de 65,0% para el adiponitrilo, de 2,5% para los oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,5% para el éter bis-ciano-etílico. Por el contrario, cuando se electrolizó una solución sin el para-tolueno sulfonato de N,N'-dimetilhexametileno diamina como inhibidor de la polimerización aniónica, se acumularon polímeros de acrilonitrilo durante la electrólisis, y aumento gradualmente la formación de propionitrilo y, consiguientemente, fué imposible electrolizar durante un largo periodo.

Ejemplo 4.- Se utilizó la celda de electrólisis del ejemplo 1. Como anólito se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 1 N a la velocidad de flujo o caudal de 10 cm/segundo. Se suministró una solución acuosa al compartimento catódico y se la hizo circular a la velocidad de flu-

341748



jo o caudal de 30 cm/segundo, y se realizó la electrolisis con una corriente de 10 amperios y a 50°C.

La composición de la solución acuosa utilizada como catolito era de 16% de acrilonitrilo, 18% de adiponitrilo, 5 36,5% de agua, 23,0% de sulfato de benciltrietilamonio y 3,5% de naftaleno sulfonato de amonio, y su pH era de 7,1.

En términos de acrilonitrilo consumido durante la electrolisis, el porcentaje de selectividad era de 7,3% para el propionitrilo, de 86% para el adiponitrilo, de 6,1% 10 para los oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,6% para el éter bis-ciano-etílico.

Cuando en lugar del naftalenosulfonato de amonio se utilizaron 2% de laurilsulfonato de dimetilamina y 0,2% de naftilamina, respectivamente, como inhibidor de la polimerización aniónica, se obtuvieron los mismos resultados 15 que en este ejemplo.

Ejemplo 5.- Se utilizaron una celda de electrolisis similar y el mismo anolito que se empleó en el Ejemplo 1. El catolito era de una fase heterogénea y fué hecho circular en estado suspendido a una velocidad de flujo o caudal 20 de 10 cm/segundo. El catolito estaba compuesto por 160 g de acrilonitrilo, 160 g de adiponitrilo, 72 g de agua, 8 g de para-tolueno sulfonato de tetraetilamonio, y 2 g de naftalenosulfonato de amonio, y su pH era de 3. La electrolisis se realizó con un área del cátodo de 1 dm<sup>2</sup> con una densidad de corriente de 10 amperios/dm<sup>2</sup>, y a 40°C. Después 25 de 2 horas de funcionamiento, la celda de electrolisis fué desmontada y examinada; y no tenía sustancialmente ninguna formación de polimeros de acrilonitrilo sobre la superficie del cátodo. 30

34.1748



5                    Ejemplo 6.- Se utilizaron una celda de electrólisis similar y el mismo anolito que se empleó en el ejemplo 1. Este catolito era de una fase heterogénea y fué hecho circular en estado suspendido con una velocidad de flujo o caudal de 30 cm/segundo. La composición del catolito era de 320 g de acrilonitrilo, 64 g de agua, 16 g de sulfato de tetractilamonio, 3 g de laurilsulfato de dietilamina y 0,4 g de alfa-naftilamina y su pH era de 4. El área del cátodo era de 1 dm<sup>2</sup>. La electrólisis se realizó con una densidad de corriente de 10 amperios/dm<sup>2</sup> y a la temperatura de 35°C. Después de 2 horas de funcionamiento, se desmontó y examinó la celda de electrólisis, y no tenía sustancialmente ninguna formación de polímeros sobre la superficie del cátodo.

15                   Ejemplo 7.- Se utilizó una celda de electrólisis que tenía un cátodo de plomo con un área de la superficie de 10 cm x 10 cm 1 dm<sup>2</sup> y un ánodo de plomo y antimonio con el mismo área. El compartimento anódico y el compartimento catódico de la celda estaban divididos por una membrana de intercambio de cationes de 1 mm de espesor formada por un copolímero de divinilbenceno-estireno-butadieno sulfonato. Las dimensiones del compartimento catódico y del compartimento anódico de la celda de electrólisis eran de 10 cm de longitud, 10 cm de anchura, con una distancia de 1 mm entre la superficie del electrodo y la superficie de la membrana, mantenida por distanciadores o separadores. El anolito fué hecho circular por una bomba entre el compartimento anódico y el depósito de anolito, y el catolito fué hecho circular también por una bomba entre el cátodo y el depósito de catolito. Como solución de anolito, se hizo circular

341748



una solución de ácido sulfúrico 1 N con una velocidad de flujo de 10 cm/segundo.

5 Una emulsión que consistía en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase oleosa fué suministrada al compartimento catódico, y fué hecha circular con una velocidad de flujo de 30cm/segundo, y fué electrolizada a 40°C con una corriente de 10 amperios.

10 La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimento catódico era de 2% de acrilonitrilo, 5,1% de adiponitrilo, 0,6% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,15% de oligómeros de acrilonitrilo, 71,4% de agua, 17,0% de sulfato de tetrametil amonio, 3,5% de trietil-amina y benceno-sulfonato de trietilamina, y su pH era de 8. La composición  
15 de la fase oleosa era de 23% de acrilonitrilo, 58,9% de adiponitrilo, 7,7% de propionitrilo, 1,7% de oligómeros de acrilonitrilo, 6% de agua, 2% de sulfato de tetrametilamnio y 1% de trietilamina y bencenosulfonato de trietilamina. El adiponitrilo, el propionitrilo, el éter bis-ciano-  
20 etílico y los oligómeros de acrilonitrilo eran los productos de la electrólisis reciclados. Durante la electrólisis, se añadió acrilonitrilo a la emulsión saliente del compartimento catódico, y se ajustó la emulsión resultante a la composición antedicha, y se homogeneizó. Se realizó la e-  
25 lectrólisis durante 300 horas. En términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad era de 11,3% para el propionitrilo, de 86,0% para el adiponitrilo, de 2,5% para los oligómeros de acrilonitrilo y de 0,1% para el éter bis-cianoetílico. La emulsión sa-  
30 liente del compartimento catódico fué descargada del depó-

341748



sito de catolito y fué sedimentada para separar la fase oleosa. Para separar la sal de electrolito de soporte disuelta de la fase oleosa, ésta fué hecha pasar a través de una torre de extracción continua en contracorriente.

5            En la torre de extracción continua en contracorriente, se añadió agua por goteo desde la parte superior, y la antedicha fase oleosa fué suministrada desde el fondo. La cantidad de sal de electrolito portador contenida en la fase oleosa fué extraída hasta dejar menos de 0,03%, utilizando  
10            agua en una cantidad de sólo 1/10 veces la cantidad de la fase oleosa.

Se recuperó adiponitrilo por destilación de la fase oleosa tratada.

Ejemplo 8.- Se utilizó la celda de electrólisis del ejemplo 7 y, como solución de anolito, se suministró ácido sulfúrico 6,5 N, y se hizo circular a una velocidad de flujo de 30 cm/segundo.  
15

Al compartimento catódico se suministró una emulsión que consistía en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase oleosa, y se hizo circular con una velocidad de flujo de 30 cm/segundo, y se electrolizó a 40°C con una corriente de 15 amperios.  
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 benceno sulfonato de potasio y 3,5% de para-tolueno sulfonato de hexametilendiamina, y su pH era de 3. La fase oleosa tenía una composición de 33% de acrilonitrilo, 55% de adiponitrilo, 3% de bencenosulfonato de potasio, 2% de para-toluenosulfonato de hexametilendiamina y 7% de agua.  
25  
30

341748



Se continuó la electrolisis durante 10 horas. En términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad para cada producto era de 9,3% para el propionitrilo, de 80,5% para el adiponitrilo, de 10,1% para los oligómeros de acrilonitrilo y de 0,1% para el éter bis-cianoetílico.

Ejemplo 9.- Se utilizó la misma celda de electrólisis del ejemplo 8, y, como anólito, se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 0,5 N con una velocidad de flujo de 30 cm/segundo.

Una emulsión que consistía en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase oleosa fué suministrada al compartimento catódico y fué hecha circular con una velocidad de flujo de 30 cm/segundo, y fué electrolizada a 40°C con unacorriente de 10 amperios.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimento catódico era de 4% de acrilonitrilo, 3,5% de adiponitrilo, 71,5% de agua, 17,0% de cloruro de tetraetilamonio y 3,5% de para-toluenosulfonato de hexamtilenodiamina, y su pH era de 7. La composición de la fase oleosa era de 45,5% de acrilonitrilo, 40% de adiponitrilo, 6% de agua, 1,1% de cloruro de litio, y 1,1% de sulfonato de hexamtilenodiamina. Se continuó la electrolisis durante 6 horas. Entonces, en términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad para cada producto de la electrólisis era de 3,0% para el propionitrilo, de 89,0% para el adiponitrilo, de 7,9% para los oligómeros de acrilonitrilo y de 0,1% para el éter bis-ciano-etílico.

Ejemplo 10.- Se utilizó la celda de electrólisis del

341748



Ejemplo 7, y, como anolito, se suministró una solución de ácido sulfúrico 1 N y se hizo circular con una velocidad de flujo de 30 cm/segundo.

5 Una emulsión que consistía en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase oleosa fue suministrada al compartimento catódico y fue hecha circular con una velocidad de flujo de 30 cm/segundo y fue electrolizada a 50°C con una corriente de 10 amperios.

10 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 tenía un pH de 3. La fase oleosa estaba compuesta por 22,7% de acrilonitrilo, 63,5% de adiponitrilo, 7% de agua, 21% de sulfato de etilamoni-  
15 nio, y 0,3% de disulfuro de carbono. Se continuó la electrólisis durante 3 horas. En términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad para el producto de la electrólisis era de 3,3% para el propionitrilo, 93,6% para el adiponitrilo, de 2,9% para los  
20 oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,2% para el éter bis-cianoetílico.

Cuando en lugar del disulfuro de carbono, se utilizan inhibidores de la polimerización aniónica tales como paratolueno sulfonatos, COS, CO y compuestos de acetileno, se  
25 obtiene adiponitrilo con alto rendimiento.

Ejemplo 11.— Se utilizó la celda de electrólisis del Ejemplo 7. Como anolito, se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 1 N a la velocidad de flujo de 20 cm/segundo. Una emulsión que comprendía 50 partes de solución acuosa y 50 partes de una fase oleosa fue suministrada al com-  
30

341748



partimento catódico, y fue hecha circular a la velocidad de flujo de 30 cm/segundo. La electrólisis se llevó a cabo con una corriente de 20 amperios y a la temperatura de 40°C.

5 La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimento catódico era de 6,0% de acrilonitrilo, 10,7% de adiponitrilo, 0,9% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-cianoetílico, 0,4% de oligómeros de acrilonitrilo, 61,5% de agua, 15,0% de paratoluenosulfonato de tetrametilamonio, y 2,5% de acetato de monometilamina, y su pH era de 8. La composición de la fase oleosa era de 29,7% de acrilonitrilo, 52,6% de adiponitrilo 10 4,6% de propionitrilo, 1,0% de oligómeros de acrilonitrilo, 6% de agua, 4% de para-toluenosulfonato de tetrametilamonio y 1% de acetato de monometilamina. El adiponitrilo, el 15 propionitrilo, el éter bis-cianoetílico y los oligómeros de acrilonitrilo eran los productos de electrólisis reciclados. Durante la electrólisis, se añadió acrilonitrilo a la emulsión saliente del compartimento catódico, y la emulsión resultante fue ajustada a la composición antedicha y 20 fué homogeneizada. Se realizó la electrólisis durante 200 horas. En términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad era de 7,8% para el propionitrilo, de 89,0% para el adiponitrilo, de 3,0% para los oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,2% para el éter 25 bis-cianoetílico. La emulsión saliente del compartimento catódico fué descargada del depósito catolito, y fué sedimentada para separar la fase oleosa. Para separar la sal de electrolito portador disuelta en esta fase oleosa, ésta fué hecha pasar a una torre de extracción continuá en 30 contracorriente.

341748



En la torre de extracción continua en contracorriente, se añadió agua por goteo desde la parte superior, y la antedicha fase oleosa fue suministrada desde el fondo. Se extrajo la cantidad de sal de electrolito portador contenida en la fase oleosa, hasta dejar menos de 0,3%, con agua en una cantidad de solamente 1/8 veces la cantidad de la fase oleosa.

Se recuperó adiponitrilo por destilación de la fase oleosa tratada.

Se obtuvieron resultados similares cuando se condujo la operación a un pH de 4,5.

Ejemplo 12.— Se utilizó la celda de electrólisis del ejemplo 7 y, como anolito se hizo circular una solución de ácido sulfúrico 1 N a una velocidad de flujo de 30 cm/segundo.

Una emulsión que consistía en 100 partes de una fase acuosa y 50 partes de una fase oleosa fué suministrada al compartimento catódico y fué hecha circular a una velocidad de flujo de 30 cm/segundo, y fue electrolizada a 40°C con una corriente de 10 amperios.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimento catódico era de 6,1% de acrilonitrilo, 15,4% de adiponitrilo, 0,4% de propionitrilo, una cantidad muy pequeña de éter bis-ciano-etílico, 0,11% de oligómeros de acrilonitrilo, 58,5% de agua, 15,0% de para-tolueno sulfonato de tetraetilamonio, y 3,5% de para-tolueno sulfonato de amonio, y su pH era de 6.

La composición de la fase oleosa era de 23,3% de acrilonitrilo, 56,5% de adiponitrilo, 1,6% de propionitrilo, 4,1% de oligómeros de acrilonitrilo, 6% de agua, 5% de

341748



para-toluenosulfonato de tetraetilamonio, y 1% de para-toluenosulfonato de amonio. El adiponitrilo, el propionitrilo, el éter bis-cianoctílico y el acrilonitrilo eran los productos de electrólisis reciclados.

5 Durante el funcionamiento de la electrólisis, la composición de emulsión entrante en el cátodo fue mantenida en el valor antedicho por adición de acrilonitrilo, y fue homogenizada. La emulsión fue electrolizada durante 100 horas. El análisis mostró una selectividad de 2,5% para el propionitrilo, de 31,0% para el adiponitrilo, de 6,3% para los oligómeros de acrilonitrilo y de 0,2% para el éter bis-cianoctílico. La emulsión saliente del cátodo fue descargada del depósito de cátodo, y fue sedimentada para separar la fase oleosa. Para separar la sal de electrolito portador disuelta en esta fase oleosa, ésta fue tratada en 15 una columna de extracción continua en contracorriente.

En esta columna de extracción continua en contracorriente, se suministró agua por goteo desde su parte superior, y la fase oleosa fue suministrada desde el fondo. Extrayendo la fase oleosa con agua en una cantidad tan pequeña como 1/8 veces la cantidad de fase oleosa, fue posible disminuir hasta menos de 0,03% la cantidad de sal de electrolito portador contenida en la fase oleosa.

25 Se recuperó adiponitrilo por destilación de la fase oleosa tratada.

Ejemplo 13.- Se utilizó la misma celda de electrólisis que en el ejemplo 7, excepto el cátodo que estaba hecho de platino, y se hizo circular como anolito una solución de ácido sulfúrico 1,5 N, a una velocidad de flujo de 5 cm/segundo.

341748



Una emulsión, que consistía en 50 partes de fase acuosa y 150 partes de fase oleosa, fué suministrada al compartimento catódico y fue hecha circular a una velocidad de flujo de 70 cm/segundo y fué electrolizada a 30°C a una corriente de 7 amperios.

La composición de la fase acuosa de la emulsión suministrada al compartimento catódico era de 2% de acrilonitrilo, 2% de adiponitrilo, 80% de agua, 11% de cloruro de litio, y 4% de bencenosulfonato de hexametilendiamina, y su pH era de 4.

La composición de la fase oleosa era de 46% de acrilonitrilo, 36% de adiponitrilo, 5% de agua, 0,2% de cloruro de litio, y 2% de bencenosulfonato de hexametilendiamina. El análisis mostró que el porcentaje de selectividad para el producto de electrólisis era de 14% para el propionitrilo, de 78% para el adiponitrilo, de 8% para los oligómeros de acrilonitrilo, y de 0,1% para el éter bis-cianoetilico.

Ejemplo 14.- En la misma celda de electrólisis del ejemplo 7, la solución suministrada al cátodo fue ajustada a la misma concentración en la fase acuosa que en el ejemplo 1, excepto que no se añadieron ni trietilamina ni benceno sulfonato de trietilamina. Es decir se preparó un cátodo de solución acuosa de acrilonitrilo, añadiendo acrilonitrilo a la solución saliente del compartimento catódico y se separó la fase oleosa. La solución acuosa homogénea resultante fue suministrada sola al compartimento catódico.

La solución entrante en el compartimento catódico fue ajustada a la composición de 2% de acrilonitrilo, 5,9% de productos de la electrólisis (incluyendo adiponitrilo,

341748



propionitrilo, éter bis-ciano-etílico, y oligómeros de acrilonitrilo), 74,9% de agua y 17% de sulfato de tetrametilamonio, que tenía un pH de 8, fue suministrada al compartimento catódico con unavelocidad de flujo de 30 cm/segundo. La electrólisis se condujo a 40°C con una corriente de 10 amperios.

En términos de acrilonitrilo consumido por la electrólisis, el porcentaje de selectividad para los productos de la electrólisis era de 91,8% para el propionitrilo, de 7,6% para el adiponitrilo, de 0,5% para los oligómeros y de 0,1% para el éter bis-ciano-etílico. Cuando se continuó la electrólisis durante 200 horas bajo las mismas condiciones, se acumularon polímeros en el compartimento catódico y, en la etapa final de la electrólisis, aumentaba gradualmente la selectividad hacia el propionitrilo al mismo tiempo que disminuía la del adiponitrilo. Bajo tales condiciones, era por lo tanto imposible continuar la electrólisis de manera estable durante largo tiempo.

Cuando se añadieron al cátodo respectivamente 3,5% de trietilamina y de benceno sulfonato de trietilamina y las condiciones de los componentes distintos del agua fueron mantenidas iguales, la selectividad hacia el propionitrilo y la del adiponitrilo: eran sustancialmente iguales una a otra en el producto resultante de la electrólisis en términos de acrilonitrilo consumido, y no se formó polímero ni en el compartimento catódico ni en el cátodo, independientemente del periodo de tiempo durante el que se continuó la operación.

341748



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Japón, con fecha, 14 de Junio de 1.966 bajo el número 37.990 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

NOTA

10 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:

15 1.- Procedimiento para la fabricación electrolítica de nitrilo de ácido adípico por electrólisis de acrilonitrilo y sales conductoras en calidad de electrolitos que contienen portadores de corriente, especialmente catolitos hidrodimerizando el acrilonitrilo para obtener nitrilo de ácido adípico, caracterizado porque se añaden al electrolito  
20 inhibidores contra la iniciación o desencadenamiento de una polimerización, aniónica, en una cantidad tal que se impide prácticamente una polimerización del acrilonitrilo iniciada por la corriente eléctrica.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja con catolitos que contienen coloides protectores y agua, empleándose en calidad de coloides protectores, por ejemplo, celulosas sustituidas por alcohilo y/o carboxiladas, materiales proteínicos, tragacanto, jabones, alcoholbencenosulfonatos, u otros detergentes.

30 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

341748



5 terizado porque en calidad de inhibidor se emplea al menos uno de los siguientes compuestos: aminas o sales de aminas amoníaco o sales de amoníaco, alcoholes; ácidos orgánicos o inorgánicos, compuestos de acetileno, mercaptanos, sulfuros de dialcoholo, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxisulfuro de carbono, monosulfuro de carbono o disulfuro de carbono, prefiriendose al menos uno de los siguientes compuestos: hexametenodiamina, dimetilhexametenodiamina, cianoetil-hexametenodiamina, o sales de estos compuestos.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque en calidad de inhibidor se emplean compuestos con átomos de hidrógeno activos.

15 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza el inhibidor en cantidades entre aproximadamente 10 ppm y 10% en peso.

20 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trabaja con electrolitos que contienen agua, que contienen acrilonitrilo disuelto en la fase acuosa, pudiendo estar presente además, de la fase acuosa, también una fase oleosa que contiene acrilonitrilo.

25 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja con un electrolito acuoso que contiene sales conductoras oleofilas y el acrilonitrilo disuelto de manera prácticamente total en la fase acuosa.

30 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en calidad de sales conductoras se utilizan sales de metal alcalino o alcalino-térreo, sales de amonio o sales de amonio cuaternario, empleandose las sales de amonio cuaternario preferiblemente en forma de sulfatos,

34.1748



halogenuros, fosfatos, arilsulfonatos, aralcohilsulfonatos  
alcohilsulfonatos y/o carboxilatos de compuestos de amonio  
cuaternario alifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8,  
caracterizado porque se trabaja, en calidad de electrolito  
con emulsiones de aceite y agua que contienen en la fase  
acuosa continua menos de 5% de acrilonitrilo disuelto, o  
se utilizan electrolitos que contienen agua, preferiblemen-  
te homogéneos, que contienen el acrilonitrilo disuelto al  
10 menos hasta un 5%.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9,  
caracterizado porque el valor del pH de la fase acuosa del  
electrolito se encuentra dentro del margen entre 1 y 10.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10  
caracterizado porque se trabaja con una celda dividida por  
un diafragma en un espacio catódico y en un espacio anódico  
utilizandose en calidad de catolito el electrolito que con-  
tiene acrilonitrilo, y en calidad de anolito preferiblemen-  
te una solución acuosa de ácido mineral, por ejemplo, una  
20 solución acuosa de ácido sulfúrico.

25 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11,  
caracterizado porque en calidad de diafragma se utiliza una  
membrana de intercambio de cationes, y porque se trabaja  
con un cátodo de cobre, cadmio, estaño, plomo, mercurio o  
sus aleaciones.

30 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12,  
caracterizado porque cuando se trabaja con un electrolito  
de varias fases (fase acuosa y fase oleosa), el inhibidor  
está presente en ambas fases.

14.- Procedimiento para la fabricación electrolítica



de nitrilo de ácido adipico.

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

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

Madrid,

30 AGO. 1967

P. A.

Alberto de Eizabena  
Per Fourn

341748

21-8-1.967  
A. A. B.

- 49 -