

341784



341784

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
P O R D I E Z A Ñ O S E N
E S P A Ñ A

Solicitada a favor de D. ANDREI PETROVICH TOMILOV, domiciliado en MOSCOU, ul.5 Parkovaya, 56, korp.6, kv.59
D. SEMEN LVOVICH VARSHAVSKY, domiciliado en MOSCOU, ul. Pavla Andreeva, 28, kv.282, D. IVAN LJUDVIGOVICH KNUNYANTS, domiciliado en MOSCOU, Kotelnicheskaya naberzhnaya, 1/15, kv.336, D. JURY DMITRIEVICH SMIRNOV, MOSCOU, ul.15 Parkovaya, 46, Korp.4kv. 18, D. VLADIMIR ALEXEEVICH KLIMOV, domiciliado en MOSCOU, Schelkovsky proezd, 11, korp.1, kv.12, D. NIKOLAI TIKHONOVICH ESKIN, domiciliado en MOSKOVSKAYA obl., g.Domodedovo, ul.Oktyabrskaya 11, y D. ALEXANDR EVGENIEVICH PRLESNOV, domiciliado en MOSCOU, ul. Dovatora, 13, kv.13, todos ellos de nacionalidad rusa.

P O R

=;=;="PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NITRILLO ADIPICO"=;=;

~~~~~

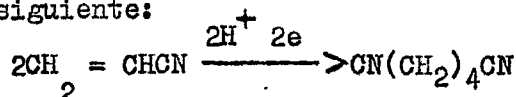
M E M O R I A   D E S C R I P T I V A

En la presente Patente de Introducción, vamos a referirnos a un procedimiento de obtención de nitrilo adípico, a partir de nitrilo acrílico.



5                   . Son numerosas las aplicaciones del nitrilo adípico en la producción de fibras artificiales del tipo "nylon 6-6" y también en otros procedimientos de síntesis orgánica.

10                   Una de las formas más corrientes para la obtención del nitrilo adípico, se basa en la reacción de hidrodimerización del nitrilo acrílico que se desarrolla según la ecuación siguiente:



15                   Esta reacción puede realizarse por vía electroquímica, existiendo diversas variantes para la puesta en práctica del procedimiento electroquímico.

20                   Las patentes de la sociedad "Monsanto" (patentes belgas n.º. 631.302, 1963 y n.º. 640.836, 1964) recomiendan efectuar la hidrodimerización catódica del nitrilo acrílico en el seno de una solución acuosa concentrada, con sal de Mc Kee (toluenosulfonato de tetrametilamonio) sobre un cátodo de plomo. La sociedad Dupontha patentado (patente belga n.º. 649.625, 1963) un procedimiento de hidrodimerización del nitrilo acrílico por electrolisis de una mezcla de nitrilo acrílico con un 2 a 3% de agua saturada de bromuro de litio o de otro electrolito, efectuándose el  
25                   procedimiento en presencia de un electrodo de platino.

30                   Los dos procedimientos electrolíticos mencionados, presentan serios inconvenientes. Uno de estos inconvenientes radica en la necesidad de utilizar el platino; el cual se desgasta inevitablemente durante el proceso de fabricación. En los ensayos efectuados por los solicitantes, han comprobado que es suficiente que algunos vestigios de



35 nitrilo acrílico penetren en la cámara anódica para que la desintegración del ánodo de platino, alcance de 1,0 a 1,3 kg. por tonelada de nitrilo adípico.

30 Otro inconveniente del procedimiento, radica en su elevado consumo de energía eléctrica. Las soluciones acuosas de sal de Mc Kee así como las soluciones de nitrilo acrílico que contienen de un dos a tres por ciento de electrolito acuoso, son bastante malas conductoras de electricidad, por cuya razón la tensión en los bornes del electrolizador durante el proceso de la síntesis alcanza de 16 a 18 voltios. Además, la sal de Mc Kee, se disuelve fácilmente en el nitrilo acrílico lo cual ocasiona 45 algunas dificultades de orden tecnológico por la necesidad de regeneración de esta sal que es extraída por el nitrilo acrílico del electrolizador.

50 Por último, cabe señalar que incluso utilizando inhibidores en cantidades importantes, en la electrolisis en solución concentrada de sales cuaternarias de amonio en baños de diafragma, se observa siempre la formación de productos polímeros cuyo rendimiento alcanza el 8 a 20% del nitrilo acrílico entrado en la reacción.

55 Otros han elaborado un procedimiento de hidrodimerización del nitrilo acrílico basado en la reducción electrolítica de la emulsión acuo-alcalina del nitrilo acrílico en un electrolizador sin diafragma sobre un cátodo de grafito (patente francesa nº. 1.401.175, 1963). Este procedimiento no presenta los inconvenientes inherentes 60 a los procedimientos mencionados, pero tiene sus propios inconvenientes. En primer lugar, el rendimiento en



65 nitrilo acrílico según este procedimiento es relativamen  
te moderado, no sobrepasando un 75% calculado sobre la ma  
teria. Además, el nitrilo acrílico es fácilmente saponifi  
70 cado por las soluciones acuosas alcalinas, por lo tanto  
para reducir las pérdidas en nitrilo acrílico debido a  
esta reacción inconveniente, es necesario llevar las reaz  
ciones a unas temperaturas próximas a 0-2<sup>o</sup>, lo cual exige  
una gran cantidad de energía para el enfriamiento de la so  
lución.

La finalidad primordial de la presente in-  
vención, consiste en eliminar todos los indicados inconve:  
nientes.

75 De acuerdo con esta finalidad, se ha elabo  
rado un procedimiento de obtención de nitrato adípico a  
partir del nitrilo acrílico por electrolisis, permitiendo  
elevar el rendimiento en producto obtenido (calculado sobre  
el nitrilo acrílico entrado en reacción).

80 Se ha resuelto el problema utilizando un  
procedimiento de obtención de nitrilo adípico partiendo del  
nitrilo acrílico por reducción electrolítica en una solu-  
ción acuosa neutra, de electrolito, efectuandose las opera  
ciones, en el seno de un electrolito conteniendo sales in-  
completamente sustituidas de un metal alcalino y de un po-  
liácido, así como de cuerpos tensio-activos.

85 Como sales incompletamente sustituidas de  
un metal alcalino y de poliácidos orgánicos o minerales,  
se pueden utilizar sulfatos, boratos, perboratos, fosfatos,  
oxalatos y similares.

90 Como cuerpos tensio-activos, pueden emplear



se sales cuaternarias de amonio, bases piridicas sustituidas y similares.

Una realizaci3n preferida del procedimiento consiste en efectuar la electrolisis en un ba1o sin diafragma con c3todo de grafito y 3nodo de 3xidos, constituida por una aleaci3n de 3xidos de hierro conteniendo de 0 a 10% de 3xidos de silicio y de 0 a 10% de 3xidos de titanio. Los 3nodos a base de 3xidos, de las caracteristicas indicadas, se distinguen por una d3bil sobretensi3n de oxigeno desarroll3ndose la oxidaci3n del nitrilo acrilico sobre estos 3nodos, con un rendimiento que no sobrepasa el 2-4%.

El alcance de la presente invenci3n, ser3 m3s comprensible si consideramos el mecanismo de la hidrodimerizaci3n del nitrilo acrilico. Se ha dicho, que la hidrodimerizaci3n del nitrilo acrilico, se desarrolla siguiendo un mecanismo ionico (cf. I.G. Sevastianova, A.P. Tomilov. J.obektehei khimii, 33, 2815, 1963). La primera etapa del proceso electroquimico, consiste en la ganancia por una mol3cula de nitrilo acrilico de dos electrones, con la formaci3n de un bianion:



El bianion fija los protones

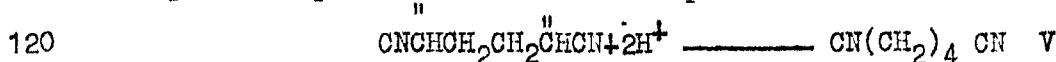


con formaci3n de nitrilo propionico, o

bien reacciona con una segunda mol3cula de nitrilo acrilico:

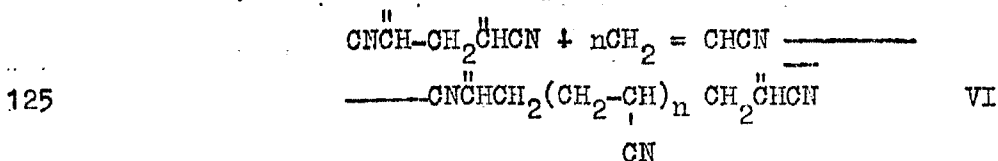


El bianion nuevamente formado puede fijar protones para dar el nitrilo adipico





o bien cuando los protones son en cantidad insuficiente, este anion puede provocar el desarrollo ulterior de la cadena, con formación de polimero:



130 La cadena se desarrollará hasta su ruptura, provocada por una causa cualquiera. De conformidad con el esquema que acabamos de exponer, el rendimiento máximo en nitrilo adípico según la reacción V, mediará en presencia del nitrilo acrílico en la formación de concentraciones elevadas en la capa adyacente al electrodo y a una fijación de protones tal que su concentración sea insuficiente para que la reacción III, pueda desarrollarse a una velocidad considerable, pero siendo suficiente para evitar un crecimiento excesivo de la cadena carbonada según la reacción V. Se desprende del esquema, que una de las condiciones esenciales necesaria para el desarrollo selectivo de la reacción de dimerización es que la concentración del dador de protones en la capa eléctrica doble, sea regulable.

135

140

145 La disminución de la aptitud de la capa eléctrica doble para la cesión de protones, puede realizarse por diversos medios. Uno de estos medios, recomendado en los trabajos de M. Baizer (M. Baizer, J. Electrochem. Soc., III, 215, 1964) y que ha sido objeto de una patente de la sociedad Monsanto (patentes belgas nº. 631.302, 1963 y 640.836, 1964) consiste en la puesta en práctica en calidad de electrolito de sales cuaternarias de amonio, especialmente sal de Mc Kee. Gracias a su alta absorción espe-

150



155 cifica, los cationes de las sales cuaternarias de amonio, son adsorbidas a la superficie del cátodo, desplazando las moléculas de agua de la capa eléctrica doble (cf. L.G. Féoktistov, A.P. Tomilov, I.G. Sebastianova. Elektrokimiya, 1, n<sup>o</sup>. 10 - 1965). De todas formas, la utilización unicastro  
160 camente de sales cuaternarias de amonio, conduce a una concentración demasiado débil de protones, en la capa eléctrica doble, lo cual ocasiona una formación importante de productos polimeros. Es precisamente por esta razón, que cuando se utilizan las soluciones de sal de Mc Kee, el rendimiento en nitrilo adipico, calculado sobre el nitrilo acrílico entrado en reacción, no sobrepasa el 80%.

165 La ejecución de la electrolisis en el seno de un electrolito mixto, según la invención en cuestión, permite crear en la capa vecina del electrodo unas condiciones favorables a la formación del producto dimeros.

170 La presente invención, permite elevar el rendimiento en nitrilo adipico, cuyo rendimiento total calculado sobre el nitrilo acrílico entrado en reacción, sobrepasa el 90%. Además, la invención permite evitar por completo la polimerización del nitrilo acrílico y efectuar las operaciones en forma continua.

175 Para mejor comprensión de la presente invención y a título ilustrativo, vamos a referirnos a unos ejemplos y a un esquema de principio de instalación de electrolisis, representado en el dibujo adjunto.

180 EJEMPLO 1.- El electrolizador -1-, es un depósito de acero susceptible de estar recubierto interiormente por polietileno. Este electrolizador contiene el paquete de electrodos que comprende los catodos de grafito alternados con los anodos



185 dos a base de oxidos, constituidos por una aleación de  
99% de oxidos de hierro, 0,8% de oxidos de silicio y 0,2%  
de oxidos de titanio. La bomba centrífuga -2-, pone en cir-  
culación continua a la solución a través del refrigerador  
tubular -3-. La velocidad de circulación de la mezcla, de-  
be ser elegida de forma que se asegure el emulsionamiento  
uniforme del nitrilo acrílico en el conjunto del volumen  
del electrolizador (velocidad lineal de la solución en el  
intersticio entre los electrodos es por lo menos igual a  
190 0,3 m/s).

Se somete a la electrolisis una mezcla,  
conteniendo 2,0 l. de solución normal en agua de fosfato  
de sodio monosustituido, 1,2 kg. de nitrilo acrílico y  
20 g. de fosfato de tetraetilamonio. Se efectúa la electro-  
195 lisis con una corriente de 50 A. (densidad de corriente  
400 A/m<sup>2</sup>) durante 6 horas, a una temperatura de 15 a 18° C.

Una vez la electrolisis terminada, se eva-  
cúa la solución por la tubería -4-, Calentando la solución  
de 98 a 100°C., se expulsa la mezcla azeotropa de nitrilo  
acrílico y de agua y toda señal de nitrilo propionico. Se  
200 extraen los residuos con cloroformo o con cloruro de meti-  
leno. El expulsa el disolvente por destilación, haciendo  
destilar los residuos en vacío. Se recoge la fracción que  
pasa entre 153 y 157° bajo 10 mm. de Hg. Se obtienen 503  
205 g. de nitrilo adipico. El rendimiento del nitrilo acrílico  
es de 84,8%, mientras el del nitrilo acrílico entrado en  
reacción, es de 90,1%.

EJEMPLO 2.- Se efectúan las reacciones según se ha descri-  
to en el ejemplo 1, pero en vez de fosfato de tetraetila-  
210 monio, se añaden 10 g. de fosfato de metilpiridinio. Se



2 obtienen 504 g. de nitrilo adipico. El rendimiento en corriente del nitrilo adipico, es de 85,5%, y el rendimiento en nitrilo acrilico entrado en reaccion, es de 90,2%.

215 EJEMPLO 3.- Se efectuan las reacciones segun se han descrito en el ejemplo 1, pero en lugar de fosfato de tetraetilamonio, se añaden 16 g. de bromuro de sal guaternaria de urotropina (obtenido haciendo reaccionar la urotropina con bromuro de etilo). Se obtienen 514 g. de nitrilo adipico. Rendimiento en corriente del nitrilo adipico 86,0%, rendimiento calculado sobre la materia 92,3%.

220 EJEMPLO 4.- Se efectuan las reacciones segun se han descrito en el ejemplo 1, pero en vez de fosfato de tetraetilamonio, se añaden 10 g. de fosfato de trietildecilamonio. Se obtienen 478 g. de nitrilo adipico. El rendimiento en corriente del nitrilo adipico es de 81,0%, el rendimiento calculado sobre la materia, es de 93,6%.

225 EJEMPLO 5.- Se efectuan las reacciones segun se ha descrito en el ejemplo 1, pero en vez de fosfato de tetraetilamonio, se añaden 20g. de trietilmetilamina de O-metil-O,S-(N-metil carbamidometil) ditiofosfato.

230 Se obtienen en este caso, 560 g. de nitrilo adipico. El rendimiento en corriente de nitrilo adipico se cifra en un 95,0%, el rendimiento calculado sobre el nitrilo acrilico entrado en reaccion es de 99,2%.

235 EJEMPLO 6.- Se introducen en el electrolizador -1-, 2,0 l. de solucion normal en agua de fosfato de sodio monosustituido, 1,2 kg. de nitrilo acrilico y 50 g. de fosfato de tetraetilamonio. Se establece por medio de una bomba centrifuga -2-, una velocidad de circulacion de 0,8 m<sup>3</sup>/h. Despues de 2 h. de iniciada la electrolisis, se empieza a impulsar

240



245 en el electrolizador a través de la tubería -4-, el nitrilo acrílico a la velocidad de 300 cm<sup>3</sup>/h. El exceso de mezcla reaccional es evacuado a través del dispositivo de vaciado -5-, que permite extraer únicamente la capa orgánica. Para compensar el consumo de agua descompuesta por la corriente eléctrica, se introduce en el electrolizador 380 cm<sup>3</sup>. de agua cada 24 horas. Se efectúa la electrolisis en continuo durante 2.000 horas. La capa orgánica sometida a la electrolisis, es tratada de la misma forma que en el ejemplo 1. Se obtienen 163 kg. de nitrilo adipico. El rendimiento en corriente de nitrilo adipico es de 80,3% el rendimiento calculado sobre el nitrilo acrílico entrado en reacción, es de 91,3%.

255 EJEMPLO 7 .- Se efectúan las operaciones de la misma forma que en el ejemplo 1, pero con una densidad catódica de corriente de 1600 A/m<sup>2</sup>. La cantidad de electricidad que atraviesa el catalizador es de 300 Ah. Se obtienen 488 g. de nitrilo adipico. El rendimiento en corriente del nitrilo adipico, es de 82,5%, el rendimiento calculado en nitrilo acrílico entrado en reacción es de 91,6%.

265 Descrita suficientemente la naturaleza y características de este nuevo procedimiento de obtención de nitrilo adipico, se ha de hacer constar la posibilidad de que sean variables sus materiales, formas y dimensiones así como también podran introducirse variaciones secundarias, que no alteraran la esencialidad de su objeto, que se pone de manifiesto en la siguiente

N O T A

270 Los puntos nuevos, que se presentan para su reivindicación en la presente Patente de Introducción,



son:

275 1º.- "Procedimiento de obtención de nitrilo adípico", a partir del nitrilo acrílico por reducción electro-lítica, en el seno de una solución acuosa neutra, caracterizado por el hecho de que la electrolisis se efectúa en un electrólito conteniendo sales incompletamente substituidas de un metal alcalino y de un poliacido y conteniendo también sustancias tensio-activas.

280 2º.- "Procedimiento de obtención de nitrilo adípico", según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de efectuar las operaciones en un electrolizador sin diafragma, utilizando un ánodo a base de óxidos, constituido por una aleación de óxidos de hierro, conteniendo de 0 a 10% de óxidos de silicio y de 0 a 10% de óxidos de  
285 titanio.

3º.- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NITRILLO ADI  
PICO", de conformidad en un todo en lo esencial y fines in-  
dustriales a lo descrito en la precedente Memoria Descrip-  
- tiva, y graficamente representado en el adjunto plano, pa-  
290 ra su mejor comprensión.

Esta Memoria consta de ONCE hojas mecanografiadas por una sola cara, a doble espacio y en 290 líneas.

Madrid, 14 de Junio de 1.967

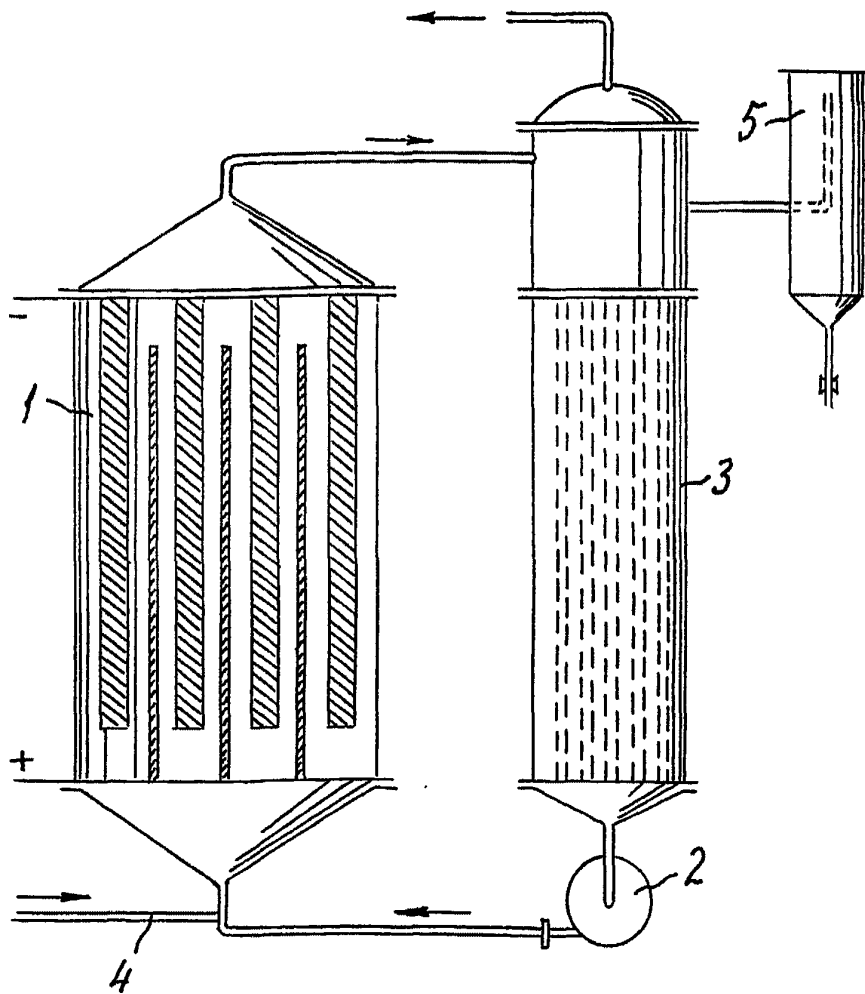
Por autorización de los interesados.

JOSÉ LÓPEZ  
P. P.

Andrei Petrovich Tomilov  
Semen Lvovich Varshavsky  
Ivan Ljudvigovich Knunyanis  
Jury Dmitrievich Smirmov

Vladimir Alexeevich Klimov  
Nikolai Tikhonovich Erkin  
Alexandr Evgenievich Presmov  
Hoja unica

341784



Escala variable