

SP

364863

PATENTE DE INVENCIÓN
O.Z.25 446/841.

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARÍA DE ECONOMÍA
REGISTRO DE PATENTES
C 07
C

Memoria Descriptiva
sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ADIPODINITRILLO"

=====



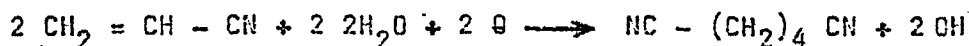
Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de adipodinitrilo por hidrodimerización electroquímica de acrilonitrilo. La obtención de adipodinitrilo por hidrodimerización electroquímica de acrilonitrilo



según la ecuación general:



- es de gran interés práctico, ya que de un producto de partida de fácil accesibilidad se logra directamente el producto deseado. En los últimos años se han dado a conocer una serie de procedimientos para la realización de esta reacción, por ejemplo, el de electrólisis directa en células electrolíticas divididas por diafragmas, o sin dividir, o el de electrólisis indirecta por reacción del acrilonitrilo con una amalgama alcalina y obtención electrolítica de la amalgama alcalina. En comparación con el modo de trabajo en células electrolíticas divididas por diafragmas, el trabajo en células electrolíticas sin dividir, tiene la ventaja de que se puede realizar técnicamente en forma sencilla y de que las células electrolíticas no ofrecen complicación alguna en su construcción. El procedimiento con amalgama tiene el inconveniente de ser un proceso de dos etapas y que, forzosamente, produce grandes cantidades de sales inorgánicas.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ya se han dado a conocer una serie de procedimientos para la hidrodimerización electroquímica de acrilónitrilo en células sin dividir. En el procedimiento descrito en "Journal of Electrochem Society", tomo 111 (1964), página 215, se comprobó, sin embargo, una disociación anódica considerable de las sales conductoras orgánicas empleadas en alta concentración.

25.

Por la patente belga 683.934, se conoce ya el emplear, para la hidrodimerización electroquímica, una o varias parejas de electrodos permeables al líquido,

30.



los cuales se disponen a muy poca distancia entre sí y se pueden hacer oscilar mediante un vibrador. Este procedimiento permite realizar la electrólisis con intensidades de corriente técnicamente aplicables, con pequeñas concentraciones en sales amónicas cuaternarias, de manera que la disociación anódica del electrolito es muy reducida. Este procedimiento exige, sin embargo, un cierto gasto en elementos técnicos.

- 5.
10. En la patente belga 684.436, se describe la realización de la electrólisis en una célula electrolítica sin dividir, convencional, empleando cátodos de grafito, en presencia de fosfatos alcalinos a elevadas concentraciones y pequeñas cantidades de sales amónicas cuaternarias. En este procedimiento, la mezcla de reacción, que se presenta en forma de emulsión, se ha de bombear muy rápidamente. Además, son muy desfavorables los valores de tensión de corriente.
- 15.
20. También se conoce, por la solicitud de patente holandesa 67.04.123, el emplear, para la hidrodimerización electroquímica de acrilonitrilo en células sin dividir, unas mezclas de reacción que contienen sales conductoras a elevadas concentraciones, tales como perclorato de sodio o rodanuro de potasio y altas concentraciones en disolventes apróticos, tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido. Sin embargo, y según han demostrado ciertos ensayos, estos disolventes se disocian anódicamente, en forma apreciable, a las elevadas concentraciones
- 25.
- 30.



empleadas.

5. Se ha descubierto ahora que se puede obtener ventajosamente el adipodinitrilo por hidrodimerización electroquímica directa de acrilonitrilo en un electrolito que contiene una sal conductora, agua y, en caso dado, disolvente, a una temperatura de 10 a 60°C y a un pH de 1 a 10, empleando electrodos impermeables al líquido, si el electrolito se hace pasar entre una o varias parejas de electrodos los cuales, en caso dado, separados entre sí por un material aislante permeable al líquido, se disponen entre sí a una distancia de 0,05 a 2 mm.

10. Una forma de realización del procedimiento consiste en emplear parejas de electrodos que se componen de un cátodo líquido y de un ánodo sólido, poniéndose en contacto el cátodo líquido con el ánodo sólido, el cual, sin embargo, no es humectado por el cátodo líquido, o en el que el ánodo sólido se sumerge hasta unos 20 mm de profundidad.

15. Según el nuevo procedimiento, el adipodinitrilo se obtiene en rendimientos muy elevados, siendo excelente la pureza del producto.

20. Según el procedimiento, se logran también, con pequeñas intensidades de corriente, unos elevados rendimientos por unidad de volumen/tiempo. Las pequeñas intensidades de corriente conducen, sin embargo, a unas tensiones de célula muy favorables, también con pequeñas concentraciones de sal conductora, por ejemplo, con concentraciones de aproximadamente un 1% en peso.

25. Los productos de partida, los agentes auxi-

30.



liáres y las condiciones de reacción no se diferencian de las de los procedimientos conocidos.

5. Por lo general, se emplea una mezcla de electrólisis que contiene un 10 a un 90% en peso, preferentemente un 15 a un 65% en peso de acrilonitrilo, Especialmente conveniente resulta una mezcla de electrólisis con un contenido de un 20 a un 35% en peso de acrilonitrilo.

10. Como donador de protones se emplea agua, preferentemente en una concentración de un 3 a un 40% en peso; pero también se pueden emplear contenidos en agua mayores o menores, por ejemplo, bajar hasta solamente un 1% o subir hasta un 94% en peso. Es conveniente emplear mezclas de electrólisis que forman una fase líquida homogénea. Se pueden emplear tanto las soluciones de acrilonitrilo en agua como también las soluciones de agua en acrilonitrilo. Si bien la reacción se puede realizar sin disolvente o diluyente puede ser,

15. sin embargo, conveniente emplear, simultaneamente, disolventes polares para graduar determinadas concentraciones de acrilonitrilo, o bien de agua, en la mezcla de electrólisis. Tales disolventes pueden, o bien ser inertes, o sufrir durante la reacción una modificación parcial, pero también pueden ellos mismos actuar como donadores de protones. Como disolventes entran especialmente en consideración: los alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol, butanol y, preferentemente, isopropanol, además acetonitrilo, también éteres parcial o totalmente miscibles con agua,

20. tales como tetrahidrofurano, dioxano, glicolmonometil-

25.

30.



- ter, o carboxamidas abiertas o cíclicas de ácidos carboxílicos inferiores, que pueden estar sustituidas en el nitrógeno por alquilo o dialquilo, por ejemplo, formamida, monometilformamida, dimetilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, N-metilpirrolidona, o también el producto final de adiponitrilo. Al emplear disolventes o diluyentes, éstos se utilizan por lo general en una concentración comprendida entre ^{un} 5 y 40% en peso.
- 5.
10. Es conveniente agregar a la mezcla de electrólisis una pequeña cantidad de un producto que anódicamente sea más fácilmente oxidable que la sal conductora, el acrilonitrilo o el adipodinitrilo. La oxidación anódica de los productos de partida o de reacción, que como reacción secundaria conduce a pérdidas en el rendimiento, queda reprimida mediante esta adición. Productos adecuados son, por ejemplo, los alcoholes inferiores, especialmente metanol, así como los aldehidos inferiores. La sustancia más fácilmente oxidable se alimenta convenientemente a la mezcla de reacción en cantidades de un 5 a un 30% en peso. Siempre que todo el oxígeno, que normalmente se forma en la reacción, se consumiese en la oxidación, se necesitarían unos 100 g de metanol por kg de adipodinitrilo.
- 15.
- 20.
25. Como sal conductora se emplean preferentemente las sales amónicas cuaternarias de determinados ácidos, convenientemente en concentraciones inferiores a un 5% en peso, preferentemente inferiores a un 1% en peso. Pero también se pueden emplear las sales conductoras en concentraciones más altas, por ejemplo, hasta
- 30.



- un 20% en peso. Los cationes de las sales conductoras poseen un potencial de disociación muy negativo. Como aniones son especialmente adecuados aquellos que no se puedan oxidar, o solo muy difícilmente, por ejemplo, sulfatos monoalquílicos, sulfatos, fluoruros, tetrafluorboratos, fluorsulfonatos, toluenosulfonatos, bencenosulfonatos. Se da preferencia al empleo de las sales tetrametilamónicas y tetraetilamónicas, especialmente del etilsulfato y del p-toluenosulfonato. Otras sales conductoras que se han acreditado son, por ejemplo, metilsulfato trietilmetilamónico, sulfato bis-tetraetilamónico, sulfato bis-tetrabutilmamónico, metilsulfato tetrametilamónico, fluorsulfato tetrametilamónico. También se pueden emplear, algunas veces, hasta con ventaja, mezclas de sales conductoras.
- 5.
- 10.
- 15.

- Al emplear cátodos sólidos son adecuados como ánodos aquellos materiales que bajo las condiciones de electrólisis no se disuelven anódicamente, por ejemplo, el platino en forma de titanio platinizado o en forma de láminas de platino que se han pegado sobre grafito con ayuda de un aglutinante conductor. Debido a su precio favorable y elevada estabilidad en el electrólito acrilonitrilado son especialmente convenientes unas capas de dióxido de plomo que se pueden haber aplicado sobre materiales conductores, tales como grafito, níquel o titanio, por ejemplo, en un espesor de capa de 20 a 200 μ . Puliendo con polvo de carborundum se puede obtener una superficie anódica totalmente lisa y plana del dióxido de plomo. Otros ánodos adecuados se componen de mag-
- 20.
- 25.
- 30.



- netita, grafito u oro. Al emplear cátodos líquidos, el ánodo tampoco se debe disolver en la mezcla de reacción, además, el material del ánodo no se debe humectar con el cátodo líquido. Esta exigencia se
5. cumple generalmente por el grafito o por ánodos de óxido. Por lo tanto, son adecuados los electrografitos de todas clases, preferentemente de calidades comprimidas que tengan poca tendencia a dispersarse en el electrólito, además el dióxido de plomo, bien en
10. forma maciza o mejor aún como capa sobre carbón de electrodo, níquel o titanio, así como electrodos de magnetita que han sido fabricados por el procedimiento de sinterización o según el procedimiento de fundición por centrifugación. Los ánodos metálicos ta-
15. les como de platino u oro son adecuados como contraelectrodo para los cátodos líquidos cuando por un tratamiento previo correspondiente, por ejemplo, por una polarización previa anódica de mayor duración se cuida del desarrollo de una capa de cobertura anódica.
20. También son favorables las aleaciones de tungsteno con un 10 a un 20% de níquel, especialmente de una polarización previa anódica en ácidos diluidos, preferentemente en ácido fosfónico.

- Al emplear cátodos sólidos la superficie
25. del cátodo se compone por lo general de plomo, plomo amalgamado, cobre electrolíticamente amalgamado, plata, plata amalgamada y, preferentemente, de grafito o grafito ligado con material sintético.

- Como material de cátodo, para el cátodo
30. líquido, es especialmente adecuado el mercurio, debi-



do a su elevada sobretensión de hidrógeno y debido a su estado líquido, a temperaturas por encima de los 30°C, también el galio.

5. El procedimiento de la presente invención se puede realizar con ventaja si el ánodo se compone de dióxido de plomo y el cátodo de grafito. Al emplear estos electrodos, la disposición de los mismos, según la presente invención, es sorprendentemente insensible a los cortocircuitos, pues al tocarse los electrodos en forma suelta la tensión no decae.

10. Una característica esencial del procedimiento de la presente invención es que, en las parejas de electrodos a emplear, los electrodos muestran una distancia entre sí de 0,05 a 2 mm, preferentemente
15. de 0,1 a 0,5 mm. Al emplear cátodos sólidos, tales distancias entre electrodos tan reducidas se pueden graduar simplemente mediante el empleo de electrodos en forma de placas y de electrodos con una superficie lo mas lisa posible. Sin embargo, también se pueden
20. emplear electrodos de otra forma, por ejemplo, una pareja de electrodos de forma cilíndrica, dispuestos concéntricamente. Al utilizar electrodos sólidos, no es conveniente emplear separaciones entre electrodos inferiores a 0,05 mm ya que, a distancias más
25. reducidas, es más evidente el peligro de un contacto entre si de los electrodos y el tiempo de residencia del electrólito en el intersticio capilar resulta demasiado largo. Al emplear un cátodo líquido, la distancia de los electrodos corresponde al espesor de la
30. capa de electrólito. La distancia entre electrodos,

15 MAR



- a emplear según la presente invención, se puede graduar, por lo tanto, en forma sencilla mediante regulación del flujo de entrada de la mezcla de reacción. La forma del ánodo, al emplear un cátodo líquido, es preferentemente cilíndrica con bordes redondeados en el lado frontal sumergido. También se pueden emplear otras formas, por ejemplo, semiesferas, troncos de cono, segmentos concavos logarítmicos o esféricos. El ánodo puede tener también una sección rectangular o cuadrada o estar desarrollada como un segmento circular.
- 5.
- 10.

- La mezcla de reacción se pasa convenientemente en forma de una corriente capilar entre el ánodo y el cátodo. Sin embargo, también es posible pasar la mezcla de reacción a una velocidad tal entre los electrodos de manera que el transporte se realice en forma de una corriente turbulenta.
- 15.

- Por lo general, el rendimiento en adipodinitrilo, entre los valores de pH de 1 y 10, es prácticamente independiente del pH. La adición de ácidos o bases durante la electrólisis para regular el pH es, por regla general, innecesaria. Mediante la adición de dióxido de carbono o trifluoruro de boro, durante la electrólisis, a la mezcla de reacción, se logra, sin embargo, un cierto aumento del rendimiento.
- 20.
- 25.

Convenientemente se agregan estos productos gaseosos en una cantidad de 0,5 a 10 cc por minuto y amperio.

- Por lo general, para la electrólisis se emplean temperaturas de 10 a 60°C, preferentemente
- 30.



de 20 a 50°C, especialmente de 25 a 40°C. Convenientemente, el procedimiento según la presente invención, al utilizar electrodos sólidos, se efectúa con intensidades de corriente de 1 a 30 A/dm², preferentemente de 3 a 10 A/dm². Para la graduación de estas intensidades de corriente se necesitan por lo general tensiones de célula comprendidas entre 3,8 y 6 Voltios. Al emplear un cátodo líquido, se trabaja convenientemente con intensidades de corriente comprendidas entre 20 y 100 A/dm².

El rendimiento del acrilonitrilo empleado asciende por lo general a un 10 a un 80%. La electrólisis se puede realizar en forma discontinua y continua. El modo de trabajo continuo se puede realizar, por ejemplo, dejando circular la mezcla de reacción y una vez alcanzado el rendimiento deseado, manteniéndose éste constante mediante la adición dosificada de mezclas de reacción frescas, bajo extracción simultánea de mezcla reaccionada.

El procedimiento permite el empleo de pequeñas concentraciones de sal conductora. Especialmente, al emplear pequeñas concentraciones de sal conductora, es muy sencilla la elaboración del producto evacuado de la electrólisis. Esta se efectúa, por ejemplo, extrayendo los componentes de mas bajo punto de ebullición, es decir, el acrilonitrilo sin reaccionar, el disolvente en caso dado existente, el propionitrilo y el agua, en el evaporador de capa delgada. Las partes de punto de ebullición mas elevado, así como los productos de cianetilación del agua y, en caso dado,

15 MAR 1969

del alcohol, se separan, por ejemplo, mediante destilación fraccionada bajo presión reducida. Como residuo quedan acrilonitrilo oligómero y sal conductora.

5. En las figuras 1 y la se representa, en forma esquemática, una disposición para la realización del procedimiento según la presente invención empleando electrodos sólidos. Un número múltiple de electrodos planos (1), en forma de placas, se ha conectado bipolarmente en serie. Las placas de, por ejemplo, 10. 5 a 20 mm de espesor, pueden estar compuestas, por ejemplo, de grafito, estando recubierto con dióxido de plomo el lado del ánodo. El lado del cátodo está recubierto, en caso dado, de plomo o cobre en forma 15. pura o amalgamada. Los electrodos tienen una forma ligeramente trapezoidal, de manera que en las paredes laterales de la artesa de electrolisis (2) asientan en forma hermética al líquido. Las alimentaciones de corriente (3) hacen contacto con las placas finales. Para mantener una distancia homogénea entre las 20. placas se pueden disponer entre las placas, paralelas a la corriente, unas tiras delgadas (4) de material aislante, por ejemplo, de láminas de material sintético, tal como láminas de poliéster. El espesor de 25. las tiras depende de la distancia entre electrodos deseada y puede ascender a 0,05 a 2 mm. A través de la tapa (5) de la célula de electrólisis pasa una tubería para la salida del gas (6). La mezcla de reacción alimentada a través de la alimentación (7) se 30. pasa entre las parejas de electrodos, abandona la



5. célula a través de la evacuación (15) y se bombea en circuito con ayuda de la bomba centrífuga (8), pasando a través del intercambiador de calor (9) y el medidor de flujo (10). Para el servicio continuo se ha dotado la célula además de una alimentación (11) para la solución de reacción fresca y una evacuación (12) para la mezcla parcialmente reaccionada. El pH se mide en (13) y la temperatura en (14).

10. En la figura 3 se representa esquemáticamente un prototipo de una célula de electrólisis para la realización del procedimiento de la presente invención utilizando un cátodo líquido. La carcasa de la célula (1) fabricada, por ejemplo, de poliolefina o de acero revestido de poliolefina, tiene la forma plana y alargada usual en la electrólisis de cloroalcali según el procedimiento de amalgama. Su anchura depende del diámetro de los ánodos 2, su longitud del número de los ánodos. Los ánodos 2 tienen forma cilíndrica; los bordes de las superficies frontales inferiores están redondeados. Las barras 3 sirven para la alimentación de la corriente. En el fondo de la célula se han embutido unas profundizaciones 4 circulares que tienen un diámetro algo mayor que el ánodo y que están parcialmente llenadas con el cátodo líquido. La alimentación de corriente hacia el cátodo se logra a través de los anillos de hierro 6 y las barras de corriente 7. Los ánodos 2 se sumergen en 0 hasta 10 mm en el cátodo líquido. La mezcla de reacción 9 se bombea desde abajo a través de las toberas 9, con lo cual queda garantizado

15.

20.

25.

30.



5. el desarrollo de una película de líquido delgada y coherente entre el ánodo y el cátodo. Por el robosadero 10 la mezcla de reacción abandona la célula que por la bomba 11 se recicla a través del intercambiador de calor 12 de nuevo a través de las toberas 9 hacia la célula.

10. Con ayuda del termómetro 13 y de los electrodos 14 se miden la temperatura y el pH; este último se regula mediante adición de una base adecuada a través de la tubuladura 15. Los gases de salida que se forma en la electrólisis se evacuan a través de una tubería de evacuación de gas 17, refrigerada, conducida a través de la tapa hermética 16. Las distintas unidades de cátodos/ánodos en una célula se pueden conectar en paralelo según la figura 3. Debido a la pequeña conductibilidad electrolítica de la mezcla de electrólisis, que solamente alcanza aproximadamente un 1% de la conductibilidad existente en la electrólisis de cloroalcali, también, es, sin embargo, posible una conexión en serie de las parejas de electrodos que se encuentran en la artesa de la célula sin que se presenten fenómenos de corrosión en los electrodos. En este caso es conveniente efectuar una subdivisión por paredes que se disponen perpendicularmente entre las parejas de electrodos y cuya altura no alcanza totalmente hasta la superficie de la mezcla de electrólisis.

20. Al emplear cátodos líquidos es además conveniente, antes de la electrólisis, polarizar previamente el ánodo en estado emergido, es decir, a una

30.



- distancia de algunos milímetros del cátodo líquido a una tensión de unos 10 voltios durante unos 10 hasta 30 minutos. Mediante esta "formación" se logra una estabilización del sistema durante la electrolisis. El ánodo tiene durante la electrolisis una profundidad de inmersión de 0 hasta 20 mm en el cátodo líquido, es decir, que o bien toca o se sumerge un poco. La intensidad de corriente aumenta con igual tensión según aumenta la profundidad de inmersión, pero solamente según la medida de la superficie de contacto creciente entre el ánodo y el cátodo.
5. Al emplear el cátodo líquido se pueden utilizar, además de la tobera dispuesta en posición central, también otras disposiciones, por ejemplo, con superficies frontales de ánodo 2 mayores unas toberas en forma de rastrillo que se crucen, con superficies frontales de ánodo en forma de pirámida unas toberas de peine correspondientemente cruzadas, con ánodos rectangulares una tobera de ranura en todo el ancho del extremo del ánodo que se encuentra más bajo.
10. También es posible imprimirle al ánodo un movimiento de rotación. Así se puede hacer girar el ánodo cilíndrico alrededor de su eje vertical. Una disposición especialmente favorable es un disco circular o cilindro en rotación con eje horizontal que se puede sumergir hasta la mitad en el cátodo. La parte emergente se humecta siempre con solución nueva de manera que en este caso se puede prescindir de un lavado del ánodo. La electrolisis se puede efectuar después de hacer contacto o bien sumergir el ánodo sin ninguna
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- medida ulterior. Por las fuerzas capilares se garantiza evidentemente un intercambio de material entre la zona de contacto y el medio de reacción circundante. Sin embargo, y por razones de la evacuación del calor y de un servicio estacionario, es ventajoso bombear el electrolito desde abajo a través del cátodo líquido en dirección hacia el ánodo. Para esta finalidad se ha acreditado especialmente una tobera de agujero anular (véase 9 en la figura 3 y en la
5. del calor y de un servicio estacionario, es ventajoso bombear el electrolito desde abajo a través del cátodo líquido en dirección hacia el ánodo. Para esta finalidad se ha acreditado especialmente una tobera de agujero anular (véase 9 en la figura 3 y en la
10. figura 4) que esté dispuesta coaxialmente al ánodo directamente debajo del punto central de la superficie frontal. La tobera está por ejemplo sujeta al ánodo, con lo cual se logra una distribución homogénea; la tubería de alimentación del líquido se debe
15. realizar naturalmente en este caso en forma elástica. Pero también se puede alimentar el electrolito a través del ánodo por un taladro axial hacia la superficie frontal inferior del ánodo. Mediante el lavado de la zona de contacto con electrolito fresco se logra también una mejora de las condiciones de tensión de corriente, tal y como se muestra en la tabla 1. Las condiciones de ensayo corresponden a las del ejemplo 8, con excepción del material del ánodo. Los ensayos se efectuaron con un ánodo cilíndrico de 1 cm^2 de sección.
- 20.
- 25.



TABLA I

Anodo	Lavado del ánodo	dc [A/dm ²]	U [V]
Magnetita	sin	50	8,0
	débil	80	8,0
	fuerte	100	8,0
Grafito	sin	40	8,0
	medio fuerte	70	8,0

También en la electrólisis según el procedimiento de la presente invención, empleando cátodos líquidos, se pueden lograr unas condiciones de tensión de corriente muy favorables, también con pequeñas concentraciones de sal conductora, tal y como se muestra en la tabla 2. Las condiciones de ensayo corresponden a las del ejemplo 8, es decir, el ánodo se compone de grafito recubierto de dióxido de plomo.

TABLA II

% en peso de $\text{NEt}_4\text{EtSO}_4^+$	dc [A/dm ²] a 5 V	j [A/dm ²] a 8 V
0,3	20	33
1,0	38	73
3,0	55	105
+ $\text{NEt}_4\text{EtSO}_4$ = etilsulfato tetraetilamónico		

De estas cifras se desprende que con la disposición según la presente invención se puede realizar



la electrólisis también con pequeñas concentraciones de sal conductora a tensiones moderadas con densidades de corriente de 20 a 100 A/dm², es decir dentro del margen de las intensidades de corriente usuales en la electrólisis de cloroalcali.

5.

El hecho de que en la electrólisis de cloroalcali el ánodo de grafito se puede sumergir en el cátodo de mercurio sin formar cortocircuito ya se conoce desde hace años (véase, por ejemplo, la publicación de la sol. de pat. alemana 1.146.481 y la patente francesa 1.404.896). El procedimiento según la presente invención empleando un cátodo líquido se diferencia sin embargo de los procedimientos conocidos en los siguientes puntos esenciales:

10.

15.

a) se hace reaccionar un compuesto orgánico; hasta ahora solamente se conocía la electrólisis de compuestos inorgánicos en células con electrodos en contacto entre sí;

20.

b) no existe ninguna intensidad de corriente crítica que se haya de sobrepasar para lograr libertad de cortocircuito. En la mencionada publicación alemana y en la patente francesa se menciona, por ejemplo que con una profundidad de inmersión de 0,2 a 5 mm se ha de sobrepasar una densidad de corriente de 70 hasta 200 A/dm² para poder trabajar sin cortocircuito. En el procedimiento según la presente invención se puede realizar por el contrario la electrólisis a 5 A/dm² (U = 3,8 V) en forma totalmente estacionaria.

25.

30.

c) como explicación para la libertad de



- cortocircuito se indica en la publicación y patente mencionadas que debajo del ánodo se forma un colchón de gas de cloro que hace imposible un cortocircuito. Esta explicación no vale para el procedimiento de la
5. presente invención ya que el desarrollo de gas en el ánodo (dióxido de carbono) es comparativamente reducido; bajo las pequeñas densidades de corriente, tales como 5 - 20 A/dm², es prácticamente inapreciable.
10. En los ejemplos siguientes significan:
PN = propionitrilo, ADN = adipodinitrilo, CEE = bis-cianodietiléter, OPN = β -hidroxipropionitrilo, BDN = succínodinitrilo, Otros = otros productos secundarios, R = residuo, Me = metilo, Et = etilo.
15. EJEMPLO 1
La electrólisis se realiza en la disposición representada esquemáticamente en las figuras 2 y 2a.
La célula está constituida por discos de grafito (1) giratorios de 117 mm de diámetro y 10 mm de espesor, que tienen un taladro central de 30 mm.
20. La superficie de los electrodos asciende exactamente a 1 dm². La disposición se encuentra en una célula de electrólisis de cristal (2). Los elementos finales están conectados a través de líneas de alimentación
25. (3) con una fuente de corriente continua. Entre los electrodos se encuentran cada vez 4 tiras (4) estrechas de lámina de poliéster de 0,2 mm de espesor. A través de la tapa (5) pasa una tubería (6) para el gas de salida. La solución de reacción se bombea a
30. través de la tubuladura de alimentación (7) con ayu-



- da de la bomba centrífuga (8) hacia el recinto hueco interior del sistema de electrodos, fluye a través de los intersticios capilares y retorna a través del refrigerador (9) y el rotámetro (10). El pH y la temperatura de la mezcla de reacción reciclada por la bomba se miden con el electrodo de cristal (13) y el termómetro (14). El lado del ánodo de los discos de grafito está recubierto de una capa de PbO_2 de 190μ de espesor que se aplicó por precipitación anódica de solución de nitrato de plata nitrosa a $65^\circ C$ y una densidad de corriente de $5 A/dm^2$. Ambos lados de los discos de grafito se esmerilaron con polvo fino de carborundum hasta estar exactamente planos.
5. Al comenzar la electrólisis se introducen en la célula 1.000 g de una mezcla de 55% en peso de acrilonitrilo, 28% en peso de isopropano, 16% en peso de agua y 1% en peso de etilsulfato tetraetilamónico. La electrólisis de la mezcla de reacción bombeada en circuito se realiza con una corriente de 10 A, lo que corresponde a una densidad de corriente de $10 A/dm^2$. La temperatura se mantiene a $30^\circ C$ mediante refrigeración con agua. En las 6 parejas de electrodos bipolares, conectados en serie se presenta una tensión de 23,4 V, lo que corresponde a una tensión individual media de 3,9 V. Después de una hora y 23 minutos, lo que corresponde a una cantidad de corriente de 83,4 Ah y un rendimiento teórico del acrilonitrilo de un 30% se interrumpe la electrólisis. La mezcla de reacción está clara y debilmente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



teñida de amarillo. El pH se gradua durante la electrólisis a un valor de 3,5.

- La elaboración se efectua por destilación de las partes de bajo punto de ebullición en un evaporador de capa delgada y ulterior destilación de las partes de punto de ebullición mas elevado bajo presión reducida. En el residuo se efectua un análisis determinador del S y N y de ello se calcula la proporción en acrilonitrilo oligómero; mediante cromatografía de gas se determina en la parte de bajo punto de ebullición el propionitrilo y en la parte de alto punto de ebullición el adipodinitrilo, el biscianodietiléter, el β -hidroxipropionitrilo, el succinodinitrilo así como los demás productos secundarios. En la tabla 3 se indican los rendimientos junto con otros tres ensayos efectuados con concentraciones más reducidas de sal conductora.
- 5.
- 10.
- 15.

TABLA III

% en peso de sal con ductora	Rendimiento en material ^{+) (%)}							Rendimiento en corriente U ₂ (%) [V]		
	ADN	PN	CEE + OPN	BDN	Otros	R	ADN	PN		
1,0	81,0	1,4	1,2	0,3	1,7	14,4	80	3	3,9	
0,75	82,2	0,6	0,7	0,3	1,9	14,2	80	1	4,3	
0,50	84,0	1,0	1,0	0,2	1,8	12,0	81	2	4,5	
0,25	86,0	0,6	0,8	0,4	0,8	11,2	80	1	5,0	

^{+) referido al acrilonitrilo reaccionado}

Si como comparación, se efectua, bajo las mismas condiciones de reacción como se ha descrito en



5. el ensayo 1, la electrólisis empleando la célula de vibración descrita en la patente belga 683.934 (distancia entre electrodos asimismo 0,2 mm), entonces se necesita para la graduación de la densidad de corriente una tensión de célula de 4,5 Voltios (en comparación con 3,9 Voltios en este ejemplo).

EJEMPLO 2

10. En la célula de electrolisis descrita en el ejemplo 1 se efectua la reacción, bajo las condiciones allí descritas, pero con la variación de que el pH se gradua durante la electrólisis mediante adición de una solución de hidróxido tetrametilamónico 1,6-molar o bien de ácido sulfúrico concentrado, a valores entre 1 y 8. La concentración de sal conductora ascendió a 0,75% en peso. En la tabla 4 se han resumido los resultados obtenidos.
- 15.

TABLA IV

pH	Rendimiento en material *) %							Rendimiento en corriente U _z		
	ADN	PN	CEE	OPN	BDN	Otros	R	ADN (%)	PN	[V]
8	80,6	1,4	0,5	1,0	1,2	15,3	75	2	4,5	
7	82,2	0,8	0,5	1,3	0,8	14,4	78	2	4,3	
6	82,7	0,7	0,5	0,5	1,9	13,7	80	2	4,5	
5	82,2	0,6	0,7	0,3	1,9	14,2	80	1	4,3	
4	84,1	0,3	0,6	0,3	1,7	12,0	82	1	4,5	
3	81,3	0,5	0,4	0,0	1,8	16,0	80	1	4,5	
2++)	81,7	0,6	0,4	0,0	1,9	15,4	80	1	4,5	
1++)	84,7	0,3	0,3	0,3	0,6	13,8	80	1	4,7	

+) referido al acrilonitrilo reaccionado
 ++) con solo 0,5 % de sal conductora



EJEMPLO 3

En la célula de electrolisis descrita en el ejemplo 1 se efectua la reacción, bajo las condiciones allí descritas, pero con otras densidades de corriente. La concentración de sal conductora ascendió a 0,75% en peso. En la tabla 5 se han resumido los resultados obtenidos.

TABLA 5

I [A/dm ²]	Rendimiento en material +) (%)					Rendimiento en corriente U ₂ (%)			
	ADN	PN	CEE + OPN	BDN	Otros	R	ADN	PN	[V]
5	85,7	0,3	0,3	0,3	2,0	11,4	80	1	3,8
7	85,3	1,2	1,5	0,7	1,8	9,5	81	2	4,0
10	82,2	0,6	0,7	0,3	1,9	14,2	80	1	4,3
13	83,6	0,9	1,9	0,4	3,4	9,8	81	2	4,8
20	80,4	0,3	2,3	0,0	2,7	14,3	80	1	5,5

+) referido al acrilonitrilo

EJEMPLO 4

En la célula de electrolisis descrita en el ejemplo 1 se efectua la reacción, bajo las condiciones allí descritas, pero con rendimientos más elevados. La concentración de sal conductora ascendió a un 0,75%. En la tabla 6 se han resumido los resultados obtenidos.

TABLA 6



Consumo teórico de corriente (%)	Rendimiento en material ^{+) (%)}					Rendimiento en corriente U ₂ (%)			
	ADN	PN	.CEE + OPN	BON	Otros	R	ADN	PN	[V]
30	82,2	0,6	0,7	0,3	1,9	14,2	80	1	4,3
40	80,6	1,2	1,5	0,3	1,9	14,5	83	2	4,5
50	82,5	1,8	0,6	0,2	2,0	12,9	80	3	4,3
60	82,0	2,4	0,6	0,2	2,4	12,6	78	4	4,5
70	80,1	4,3	0,6	0,3	2,8	11,9	70	7	4,2

^{+) referido al acrilonitrilo reaccionado}

EJEMPLO 5

En la célula de electrólisis descrita en el ejemplo 1 se efectúa la reacción, bajo las condiciones allí descritas, pero empleando otros cátodos. Los metales indicados en la tabla se aplicaron por precipitación galvánica directamente sobre el grafito en un espesor de capa de 100 μ . El amalgamiento se efectuó en el plomo mediante tratamiento con una solución de nitrato mercúrico -ácido nítrico, en el cobre mediante precipitación galvánica de una solución de sulfato mercúrico -ácido sulfúrico. La concentración de sal conductora ascendió a un 0,75 % en peso, la densidad de corriente a 7 A/dm². En la tabla 7 se han resumido los resultados obtenidos.



AR. 1969

TABLA 7

Cátodo	Rendimiento en material ⁺ (%)					Rendimiento en corriente U _z (%)			
	ADN	PN	CEE +	BDN	Otros	R	ADN	PN	V
Plomo, rallado	83,8	2,0	-	0,3	2,3	11,6	80	4	4,2
Plomo, amalg.	81,0	2,4	0,6	0,3	4,1	11,6	82	5	4,1
Cobre, amalg.	80,1	9,8	-	0,4	3,9	5,8	64	16	4,0
BASCODUR [®] ++	83,6	1,3	0,3	-	2,3	12,5	76	2	4,2

+) referido al acrilonitrilo reaccionado

++) una resina de fenol-formaldehido rellena de grafito

EJEMPLO 6

En la célula de electrólisis descrita en el ejemplo 1, se efectúa la reacción, bajo las condiciones allí descritas. Sin embargo, durante la electrólisis se introduce en la mezcla de reacción, por el extremo inferior del refrigerador según la figura 2, dióxido de carbono a una velocidad de 20 cc/min o bien trifluoruro de boro a una velocidad de 5 cc/min. La concentración de sal conductora ascendió a un 0,75%. Mediante esta medida se pudo aumentar el rendimiento en material ADN a un 86,8% o bien 87,5% con rendimientos en corriente de un 80% o bien un 82%.

EJEMPLO 7

En la célula de electrólisis descrita en el ejemplo 1 se introducen al principio de la electrólisis 1.000 g de una mezcla de 25% en peso de acrilonitrilo, 30% en peso de acetonitrilo, 28,5% en peso de isopropanol,



16% en peso de agua, 0,35% en peso de etilsulfato tetraetilamónico y 0,15% en peso de metilsulfato tetrametilamónico. La electrólisis se efectua a 7 A (= 7 A/dm²), 30°C y un pH de aproximadamente 3.

- 5. Durante la electrólisis no se agrega ningún material para regular el pH. La tensión de célula por pareja de electrodos asciende a 4,3 Voltios. Después de una hora y 48,5 minutos, lo que corresponde a una cantidad de corriente de 75,9 Ah y un consumo de corriente teórico del acrilonitrilo del 60% se interrumpe la electrólisis. El producto extraído de la electrólisis es muy claro y debilmente teñido de amarillo. Después de la usual elaboración por destilación se obtienen los siguientes rendimientos:

- 15. Rendimiento en material, referido al acrilonitrilo reaccionado:

ADN :	92,0%
PN:	4,5%
CEE	
OPN	
BDN	1,7%
Otros	
R	1,8%

- 20.

Rendimiento en corriente:

- 25.

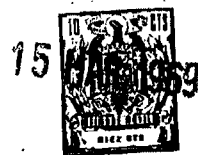
ADN	82,0 %
PN	8 %

Rendimiento en energía: 2,61 kWh/kg de ADN

EJEMPLO 8

- 30.

La electrólisis se efectua con una disposición representada esquemáticamente en la figura 4 (las ci-



- frases de referencia corresponden a las de la figura 3). La célula de electrólisis 1 de cristal contiene el ánodo 2 cilíndrico de grafito que está recubierto de una capa de 50μ de espesor de dióxido de plomo.
5. La corriente se alimenta a través de la línea de cobre 3. El diámetro del ánodo asciende a 44 mm, su superficie frontal asciende a 15 cm^2 . Se sumerge durante la electrólisis 2 mm en el mercurio 5 que cubre el fondo 4 de la célula. La alimentación de corriente a este cátodo de mercurio se efectúa a través de una clavija de platino 6 que está fundida en un tubo de cristal y soldada con la línea de cobre 7. La mezcla de reacción se bombea desde abajo a través de una tobera de agujero anular 9 fabricada de polietileno y abandona la célula a través del rebosadero 10. Con la bomba 11 se recicla el agente de reacción a través del refrigerador 12. Con ayuda del termómetro 13 se mide la temperatura y con el electrodo 14 el pH; éste se mantiene en un valor de 4 mediante adición de solución de hidróxido tetrametilamónico 2-molar a través del embudo goteador 15. Los gases de salida se evacúan a través del refrigerador de salmuera 17 conducido a través de la tapa 16.
10. La mezcla de reacción se bombea desde abajo a través de una tobera de agujero anular 9 fabricada de polietileno y abandona la célula a través del rebosadero 10. Con la bomba 11 se recicla el agente de reacción a través del refrigerador 12. Con ayuda del termómetro 13 se mide la temperatura y con el electrodo 14 el pH; éste se mantiene en un valor de 4 mediante adición de solución de hidróxido tetrametilamónico 2-molar a través del embudo goteador 15. Los gases de salida se evacúan a través del refrigerador de salmuera 17 conducido a través de la tapa 16.
15. Los gases de salida se evacúan a través del refrigerador de salmuera 17 conducido a través de la tapa 16.
20. Los gases de salida se evacúan a través del refrigerador de salmuera 17 conducido a través de la tapa 16.

- Al comenzar la electrólisis se introducen en el dispositivo 1.000 g de una mezcla de 54% en peso de acrilonitrilo, 28% en peso de isopropanol, 16% en peso de agua y 2% en peso de etilsulfato tetraetilamónico. El ánodo se polariza previamente por lo pronto sin tocar el mercurio, a $U=10 \text{ V}$ e $I = 0,3 \text{ A}$
25. El ánodo se polariza previamente por lo pronto sin tocar el mercurio, a $U=10 \text{ V}$ e $I = 0,3 \text{ A}$ durante unos 15 minutos. Después se sumerge el ánodo
30. Después se sumerge el ánodo



- lentamente en el cátodo de mercurio hasta una profundidad de 2 mm. La intensidad de corriente se ajusta a 15 A, lo que corresponde a una densidad de corriente de 100 A/dm². La tensión de la célula U_z durante la electrólisis asciende en promedio a 10,4 V, La temperatura se mantiene a 38°C. Después de 7,28 horas, lo que corresponde a una cantidad de corriente de 109,1 Ah y un consumo teórico del acrilonitrilo del 40% se interrumpe la electrólisis. La mezcla de reacción es clara y casi incolora. El consumo específico de bases asciende a 0,12 mmoles/Ah.

- La elaboración se efectúa por destilación de las partes de bajo punto de ebullición en un evaporador de capa delgada y ulterior destilación de las partes de alto punto de ebullición bajo presión reducida. En el residuo se efectúa un análisis determinador del S y N y de ello se calcula la proporción en acrilonitrilo oligómero, mediante cromatografía de gas se determina en la parte de bajo punto de ebullición el propionitrilo y en la parte de alto punto de ebullición el adipodinitrilo, el biscianodietiléter, el β -hidroxipropionitrilo, el succínodinitrilo así como los demás productos secundarios. En la tabla 8 se indican los rendimientos junto con dos otros ensayos efectuados con un 20 y un 30% de consumo.



TABLA 8

Consumo	Rendimiento de material +) %						Rendimiento en corriente %		Consumo de MMe_4OH mmol/Ah	
	ADN	PN	CEE + OPN	BDN	Otros	R	ADN	PN		
20	85,7	1,0	0,7	1,4	-	11,4	81	2		0,17
30	86,3	1,6	0,5	0,3	2,0	9,3	86	3		0,15
40	89,2	2,9	-	0,3	1,3	6,3	83	5		0,12

+) referido al acrilonitrilo reaccionado

EJEMPLO 9

En la disposición descrita en el ejemplo 8 se efectúa la electrólisis bajo las condiciones allí descritas pero con la variación de que se electroli-za a $I = 10 \text{ A}$ ($d_c = 67 \text{ A/dm}^2$). La electrólisis se interrumpe después de un consumo de corriente teórico de un 20%.

En la tabla 9 se han comparado entre sí los rendimientos obtenidos a distintos pH junto con la tensión de célula promedio y el consumo de lejías específico.

TABLA 9

pH	Rendimiento en material +) %						Rendimiento en U_2 %		Consumo de MMe_4OH mmol/A	
	ADN	PN	CEE+ OPN	BDN	Otros	R	ADN	PN		
3	83,9	1,0	0,5	-	4,3	10,3	82	2	7,6	0,02
4	84,5	1,7	0,5	-	2,2	11,1	85	3	7,8	0,15
5	84,3	0,9	0,4	0,4	1,1	12,9	83	2	8,1	0,35
6	84,5	1,9	0,8	0,4	1,6	11,0	75	3	8,0	0,49

+) referido al acrilonitrilo reaccionado



EJEMPLO 10

En la disposición descrita en el ejemplo 1 se efectúa la electrólisis bajo las condiciones del ejemplo 9 ($d_c = 67 \text{ A/dm}^2$, pH 4, 20% de consumo), pero con las siguientes concentraciones de sal conductora:

- a) 1% de etilsulfato tetraetilamónico, 55% AN, 28% isopropano, 16% agua
- b) 2% de etilsulfato tetraetilamónico, 54% AN, 28% isopropano, 16% agua
- c) 3% de etilsulfato tetraetilamónico, 53% AN, 28% isopropano, 16% agua

En la tabla 10 se han resumido los rendimientos y las tensiones de célula promedio en estos ensayos:

TABLA 10

Ensayo	Rendimiento en material ^{*)} %						Rendimiento en corriente %		U_2	[V]
	ADN	PN	CEE+OPN	BDN	Otros	R'	ADN	PN		
a	87,1	1,7	0,5	1,4	-	9,3	82	3	9,5	
b	84,5	1,7	0,5	-	2,2	11,1	85	3	7,8	
c	85,7	1,0	0,7	1,4	-	11,2	81	2	6,6	

^{*)} referido al acrilonitrilo reaccionado

EJEMPLO 11

En la disposición descrita en el ejemplo 8 se efectúa la electrólisis bajo las siguientes condiciones, es decir, empleando otros co-disolventes:

- a) 20% de metanol, 2% de etilsulfato tetraetilamónico, 67% de acrilonitrilo y 11% de agua
 $d_c = 67 \text{ A/dm}^2$, $U = 8,1 \text{ V}$, 25% de consumo;
 30°C , pH 4,5
- b) 30% de DMF, 1,5% de etilsulfato tetraetila-



mónico, 48,5% de acrilonitrilo y 20% de agua

$d_c = 32 \text{ A/dm}^2$, $U = 8,1 \text{ V}$, 25% de consumo; 23°C , pH 3,4

En la tabla 11 se ha resumido los rendimientos y las tensiones de célula promedio en estos ensayos:

TABLA 11

Ensayo	Rendimiento en material ^{+) %}						Rendimiento en corriente %	
	ADN	PN	CEE+ OPN	BDN	Otros	R	ADN	PN
a	80,7	7,6	-	1,0	4,6	6,1	61	13
b	86,6	2,2	-	1,0	1,8	8,4	83	4

^{+) referido al acrilonitrilo reaccionado}

EJEMPLO 12

En la disposición descrita en el ejemplo 8, pero con un ánodo de 100 mm de diámetro y una superficie frontal de 80 cm², que estaba recubierta con 50 μ de dióxido de plomo, se efectúa la electrólisis bajo las condiciones del ejemplo (pH 4, 20% de consumo), pero con $I = 30 \text{ A}$, correspondiente a $d_c = 37,5 \text{ A/dm}^2$.

La composición del electrólito es de un 54% de acrilonitrilo, un 28 % de isopropanol, un 16% de agua, un 1,5 % de etilsulfato tetraetilamónico y un 0,5% de metilsulfato tetraetilamónico. El consumo específico en lejas asciende a 0,06 mmol/Ah. La elaboración de rendimientos de material, referi-



dos al acrilonitrilo reaccionado, de ADN=84,3%, PN = 3,0% (CEE + OPN) = 0,7 %, BDN = 0%, Otros = 4,1% y R = 7,9%. Rendimientos en corriente: ADN = 89%, PN = 6%.

5. La tensión de la célula asciende al principio del ensayo a 6,9 V y al final del ensayo a 6,5 V.

EJEMPLO 13

10. En la disposición descrita en el ejemplo 8, pero con un ánodo de grafito (sin la capa de PbO_2) se efectúa la electrólisis bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 9 ($d_c = 67 \text{ A/dm}^2$, 20% de consumo), pero con un pH 5 y un 1% de NEt_4EtSO_4 . La tensión de la célula asciende a 10 V. El consumo de lejías específico asciende a 0,30 mmol/Ah. Se obtienen rendimientos en material, referidos al acrilonitrilo empleado, de ADN=76,6%, PN 4,0% (CEE+OPN) = 0,5%, BDN=0,5 %, Otros = 2,4%, R = 16%, rendimientos en corriente ADN = 69%, PN = 7%.

20. EJEMPLO 14

25. En la disposición descrita en el ejemplo 8, pero con un ánodo que gira lentamente a 100 revoluciones por minuto alrededor de su eje vertical se efectúa la electrólisis bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 9 ($d_c = 67 \text{ A/dm}^2$, 20% de consumo) pero a un pH de 5. El electrólito se bombea a través de una tobera de cristal normal que se encuentra 5 mm por debajo del punto central de la superficie frontal del ánodo. La tensión de la célula ascendió a 8,4 V.
30. Se obtuvieron rendimientos en material, referidos al



acrilonitrilo reaccionado de : ADN = 87,0%, PN = 2,2% (CEE+OPN) = 0,6%, BDN = 0 %, Otros = 2,0 %, R = 8,2 %.

Rendimientos en corriente: ADN 81 %, PN

5. 4%.

-N O T A-

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patentes presentadas en Alemania P 1693005.5 y P 1804809.4 de 16/3/68 y 24/11/68, /acogiéndose, por lo tanto a los Beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención , por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ADIPODINITRILLO", caracterizándose por lo siguiente:

15. 18.- Procedimiento para la obtención de adipodinitrilo, por hidrodimerización electroquímica directa en un electrolito que contiene acrilonitrilo, una sal conductora, agua y, en caso dado, un disolvente, a una temperatura de 10 hasta 60°C; a un pH de 1 hasta 10, empleando electrodos impermeables al líquido, caracterizado porque el electrolito se pasa entre una o varias parejas de electrodos, los cuales separados en caso dado entre sí por un material aislante permeable al líquido, se disponen a una distancia entre sí

20.

25.

30.



de 0,05 a 2 mm.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en las parejas de electrodos el ánodo se compone de dióxido de plomo y el cátodo de grafito.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean parejas de electrodos que se componen de un cátodo líquido y de un ánodo sólido, poniéndose en contacto el cátodo líquido por el ánodo sólido, el cual sin embargo no es humectado por el cátodo líquido, o sumergiéndose el ánodo sólido hasta unos 20 mm de profundidad.

15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se emplea un ánodo con una superficie de dióxido de plomo.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la superficie del ánodo que toca el cátodo se lava continuamente con la mezcla de electrolisis.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la mezcla de electrolisis se deja fluir a través del cátodo líquido desde abajo hacia al cátodo.

25. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª a 7ª, caracterizado porque se emplea una mezcla de reacción que contiene un 5 a un 30% en peso de un alcohol alifático inferior, especialmente isopropanol.

30. 8ª.- "Procedimiento para la obtención de



MAR 1969

adipodinitrilo", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, y dibujos.

Esta memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

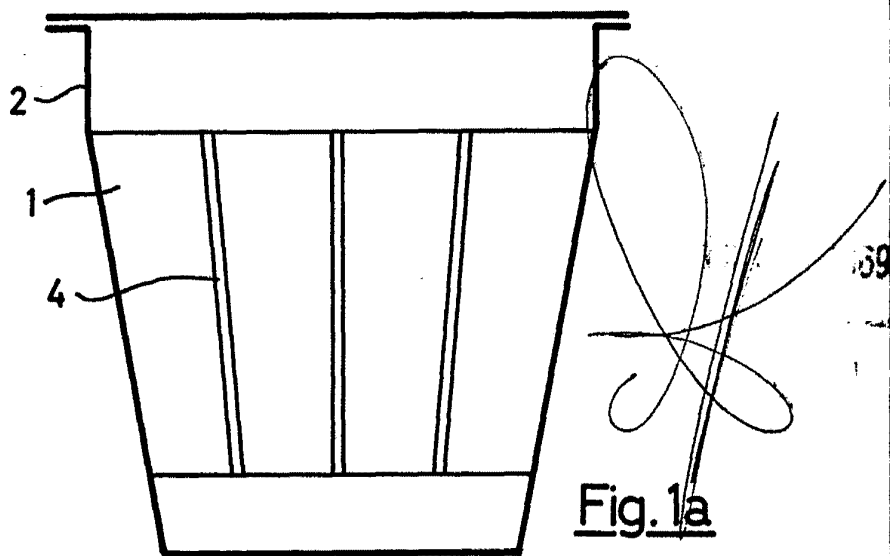
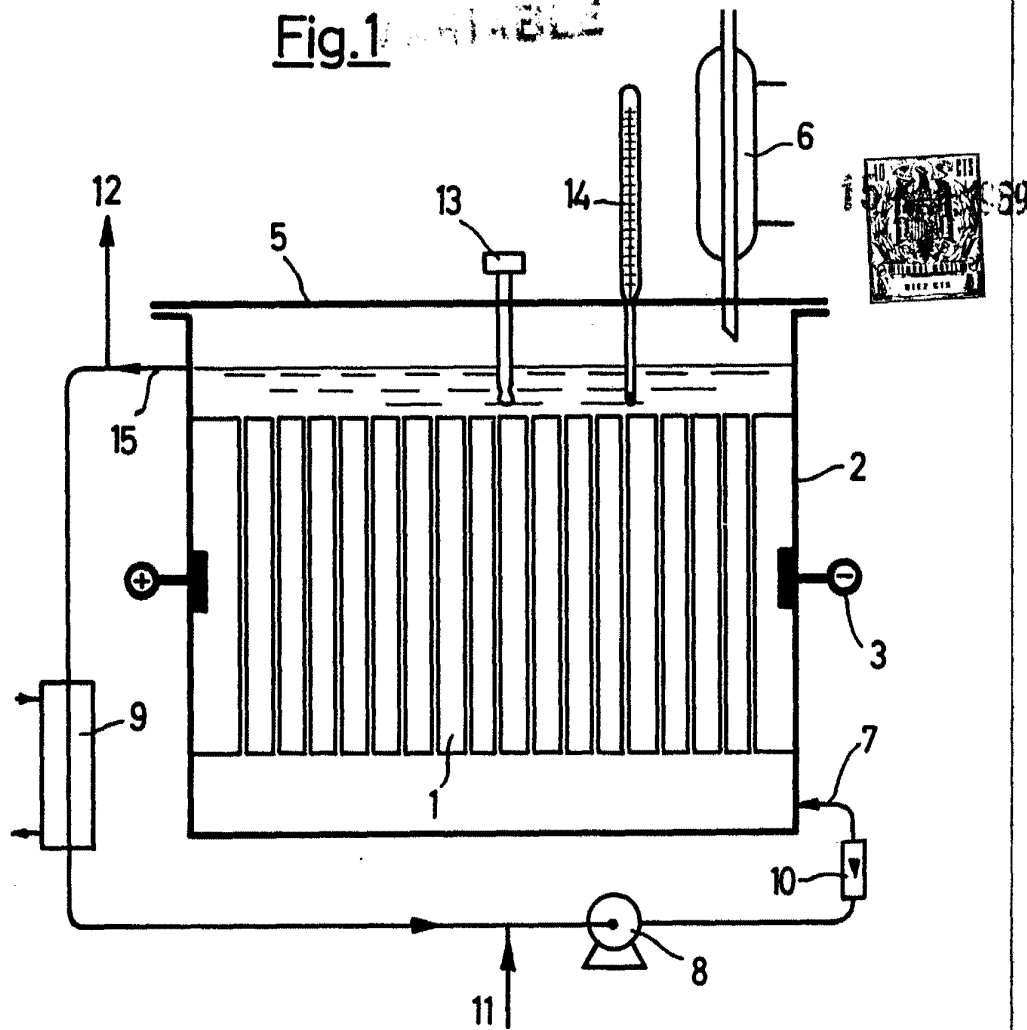
Madrid,

MAR 1969

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. y. Firmado: F. Hernández Kula

Fig. 1



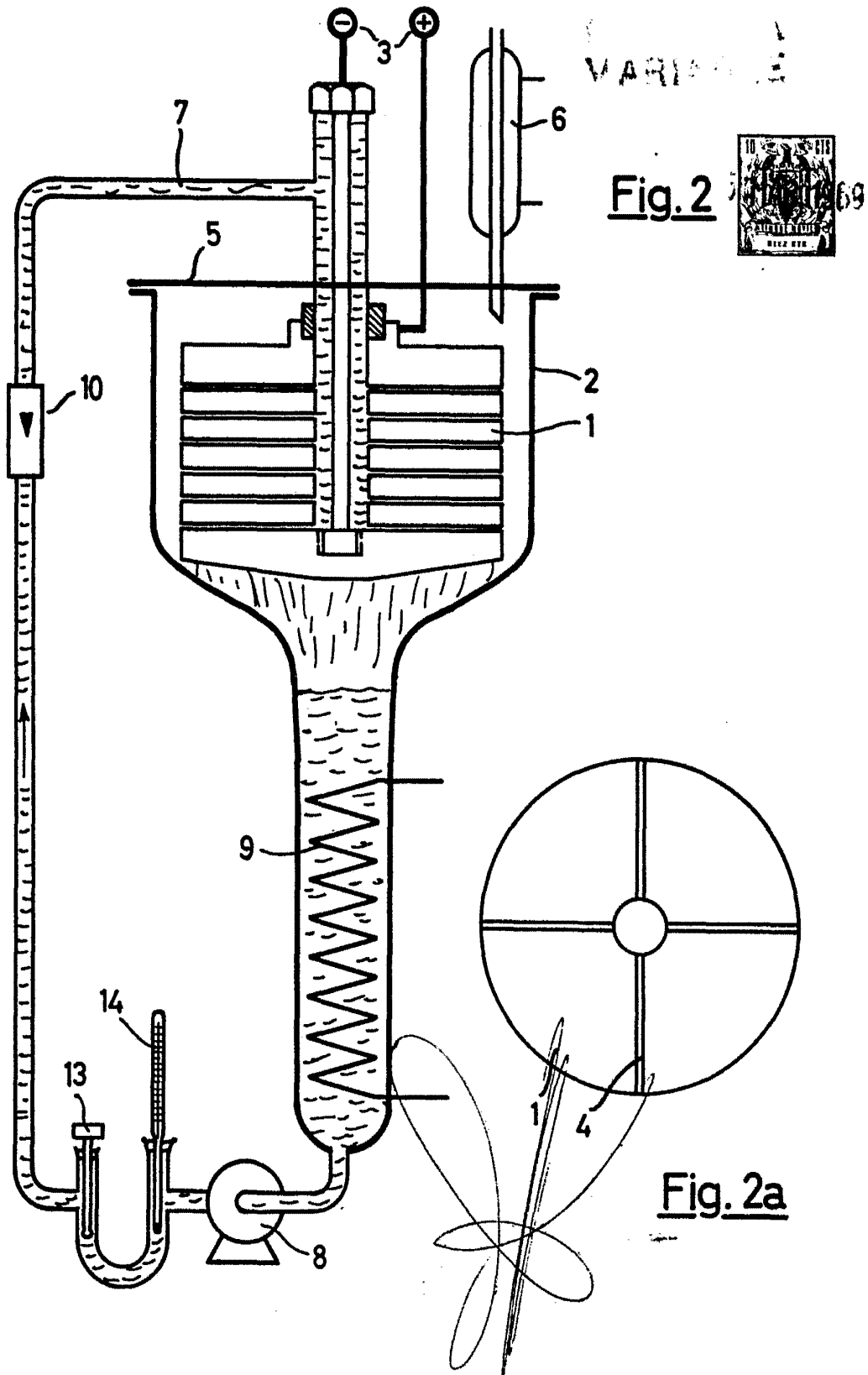
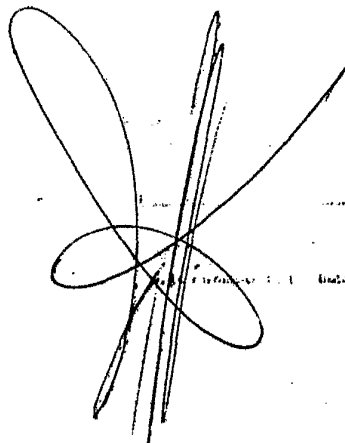
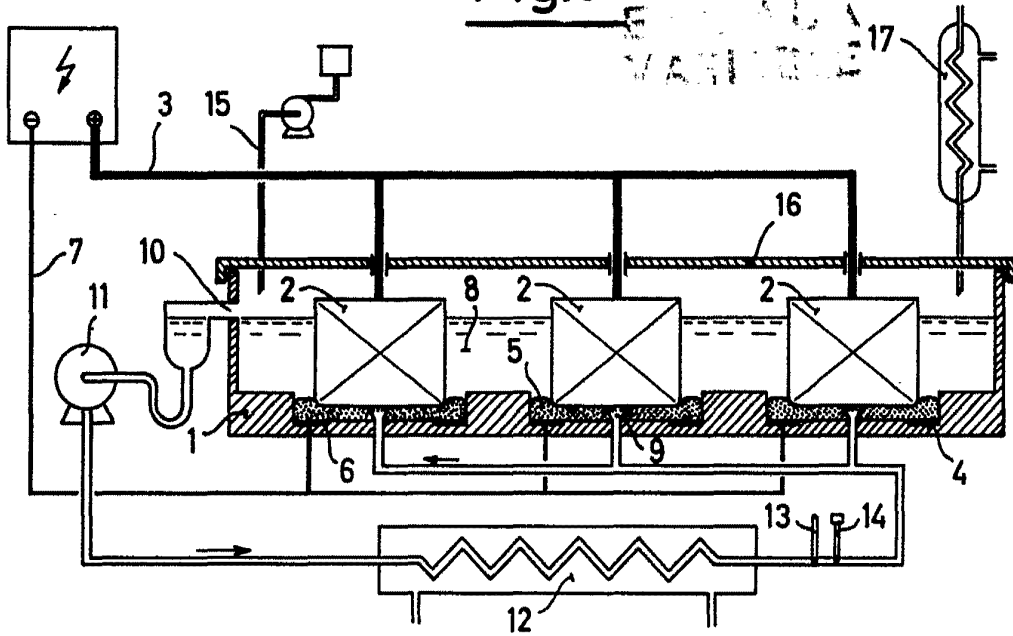


Fig. 2a



Fig.3



364863

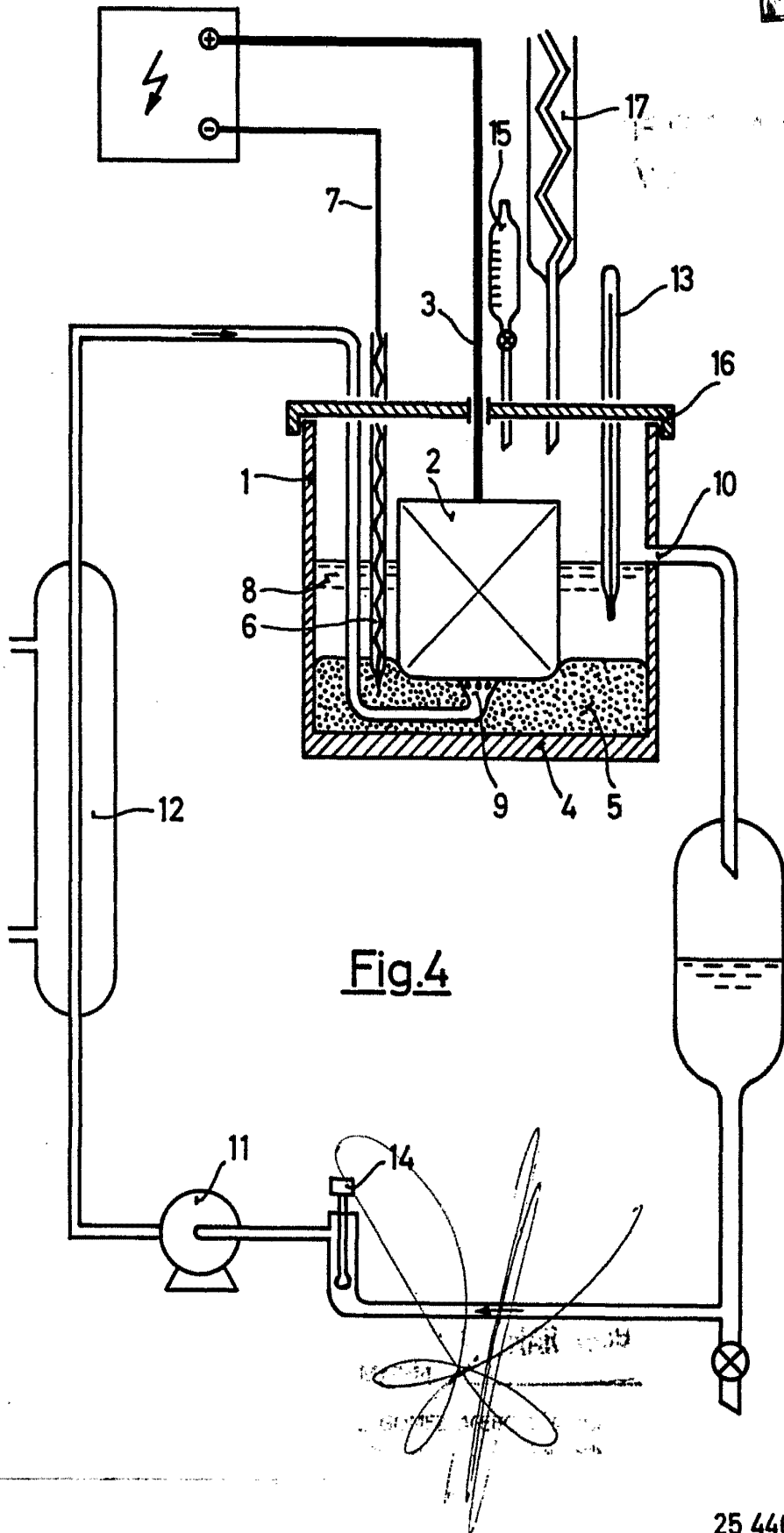


Fig. 4