

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.VI.1967 (P 121 022)

Pierwszeństwo: 30.VI.1966 Francja

Opublikowano: 15.IV.1973

Kl. 12o,11

MKP C07c 55/14

UKD

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Właściciel patentu: Rhône — Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Sposób hydrodimeryzacji monomerów etylenowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrodimeryzacji monomerów etylenowych, a zwłaszcza akrylonitrylu, na drodze elektrolitycznej.

Od dawna jest znany sposób prowadzenia redukcji lub hydrodimeryzacji związków z podwójnym wiązaniem na drodze chemicznej lub elektrolitycznej.

Również kwasy sorbinowe i cynamonowe, nienasycone α , β -ketony lub związki, takie jak kumaryna, styloben, akroleina itd. poddawano hydrodimeryzacji w procesie elektrolizy ich wodnych roztworów, ewentualnie w obecności współrozpuszczalników. (Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 80, 139, 1941 i 84, 153, 1943; Pasternak, Helv. Chem. Acta 31, 753, 1953, Knounjants, Usp. Khim. 23,7, 781—820, 1954; Tomilov, Russian Chem. Rev. 32, 36—37).

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki, nr 2 439 308, podano sposób wytwarzania nitrylu kwasu adypinowego na drodze chemicznej, wychodząc z nitrylu kwasu akrylowego. Znany jest proces polimeryzacji akrylonitrylu przez elektrolizę w środowisku wodnym. (Kern, Makromolekulare Chemie, 10, 204 1955) oraz hydrodimeryzacja akrylonitrylu za pomocą pośredniej redukcji elektrochemicznej na katodzie rtęciowej w środowisku kwaśnym (C.A. 51, 111, 33, 1957).

Z technicznego punktu widzenia wiadomo również, że potencjał redukcji elektrolitycznej akrylo-

2

nitrylu jest rzędu $-2V$ w odniesieniu do elektrody kalomelowej (W.L. BIRD, Anal. Chem. XXIV 586, 1952) i, że podstawowym warunkiem redukcji elektrolitycznej jest aby elektrolit nie ulegał redukcji podczas reakcji związku wyjściowego. Wiadomo, że stosowanie elektrolitów opartych na czwartorzędowych solach amoniowych pozwala osiągnąć potencjały wystarczająco ujemne (Bird, Anal. Chem. 24, 586, 1952; Strackelberg, Z. für elektrochem. 53, 118, 1949), co znalazło zastosowanie w sposobie podanym w francuskim opisie patentowym nr 1, 328, 327, w którym redukcję akrylonitrylu prowadzi się w obecności czwartorzędowego akrylosulfonianu amoniowego.

- 15 Obok korzyści stosowania czwartorzędowych soli amoniowych w procesie hydrodimeryzacji akrylonitrylu występują również niedogodności ze względu na zachodzące reakcje uboczne i związane z tym trudności technologiczne prowadzenia procesu.
- 20 Czwartorzędowe sulfoniany albo halogenki amoniowe degradują się często na anodzie, tworząc związki korodujące anodę i zanieczyszczające produkt. Z tego względu wynika konieczność stosowania różnych dodatkowych środków, np. porowatej przegrody lub membrany jonowymiennej między anodą i katodą, zastosowanej w sposobie według opisu patentowego nr 3 193 480 Stanów Zjednoczonych Ameryki. Prowadzenie reakcji tym sposobem stwarza jednak trudności technologiczne i dodat-
- 30 kowy nakład energii.

Celem wynalazku było zmniejszenie do minimum powyższych cech ujemnych, co osiągnięto przez zastosowanie odpowiedniej mieszaniny buforowej jako elektrolitu w procesie przemysłowym hydromeryzacji monomerów etylenowych, a w szczególności akrylonitrylu, na drodze elektrolitycznej. Sposób według wynalazku pozwala prowadzić elektrolizę bez membrany rozdzielającej, a przy użyciu akrylonitrylu jako związku wyjściowego, umożliwia stosowanie jego stężonych wodnych roztworów i uzyskanie nitrylu kwasu adypinowego o wysokiej czystości.

Sposób hydromeryzacji według wynalazku monomerów etylenowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1 , R_2 i R_3 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub atom węgla, węgla, wodorowy o 1—7 atomach węgla, alifatyczny, aromatyczny lub alkiloaromatyczny a Z oznacza grupę ketonową, estrową, nitrylową, amidową lub aldehydową, na drodze redukcji katodowej w środowisku o wartości pH 6—10, przy zastosowaniu katody o potencjale elektrodowym nie powodującym redukcji wody i anody na której nad napięcie dla tlenu nie jest wyższe od nad napięcia tlenu na anodzie ze złota, w roztworze elektrolitycznym trójskładnikowym, zawierającym monomer i wodę odpowiednio w stosunku wagowym 15%: 85—75% 25 oraz czwartorzędową sól amoniową w ilości 10—30% wagowych całkowitej ilości elektrolitu, polega na tym, że czwartorzędową sól amoniową stosuje się w postaci składnika mieszaniny buforowej zawierającej co najmniej jedną sól nieorganicznego kwasu tlenowego o pK 5—11 w roztworze wodnym, przy czym składniki mieszaniny buforowej stosuje się w takiej proporcji aby uzyskać roztwór wodny mieszaniny o wartości pH 6—10.

W sposobie według wynalazku w mieszaninie buforowej stosowane są sole słabych kwasów, takie jak borany, węglany, kwaśne węglany, fosforany, które nie ulegają rozkładowi na anodzie.

Związki te dają efekt buforowy, tj. mają według Brönsteda własności tworzenia w roztworze wodnym sprzężenia kwas — zasada, wskutek czego dodatek do roztworu nawet znacznej ilości kwasu lub zasady tylko w nieznacznym stopniu wpływa na zmianę wartości pH roztworu.

Stężenie jonów wodorowych wodnego roztworu elektrolitu jest ustabilizowane w obszarze wartości pK sprzężenia kwas-zasada. Sprzężenie kwas-zasada, zgodnie z wynalazkiem, musi spełniać warunek, aby jego wartość pK wynosiła 5—11, korzystnie 7—10, tak jak w przypadku np. sprzężenia fosforan jednozasadowy — fosforan dwuzasadowy, boran — kwas borowy lub węglan — kwaśny węglan, stosowane w takich proporcjach, aby wartość pH ich roztworów wodnych wynosiła 9—10.

Efekt buforowy jest maksymalny, gdy forma zasadowa i forma kwasowa występują w jednakowych stężeniach. Można jednak zmieniać te proporcje, jeżeli zachodzi konieczność uzyskania różnicy między pH i pK, lecz nie można stosować zbyt dużych różnic proporcji tych form jednej w stosunku do drugiej.

Najlepsze rezultaty uzyskuje się, jeżeli forma kwasowa występuje w stężeniu 25—75% stężenia soli.

Wynalazek obejmuje swym zakresem również stosowanie soli pochodzących ze słabego kwasu, o wartości pK w roztworze wodnym 5—11 wykazujących efekt buforowy, lecz ulegających na anodzie utlenianiu lub degradacji. Związki te są mniej korzystne, gdyż ich stosowanie wymaga rozdzielania przestrzeni katodowej i anodowej.

Stwierdzono, że obecność wyżej wymienionych soli amoniowych zapobiega tworzeniu się produktów ubocznych, zazwyczaj występujących w stosowanych procesach elektrolitycznych np. nitrylu kwasu propionowego, nitrylu kwasu β -hydroksypropionowego albo eteru dwu- β -cyanoetylowego.

Odpowiednimi kationami soli w mieszaninach buforowych stosowanych w sposobie według wynalazku są kationy, które nadają elektrolitowi dużą zdolność hydrotropową. Szczególnie korzystny jest kation cztero-n-butyloamoniowy. W sposobie według wynalazku można także tworzyć roztwory wodne akrylonitrylu zawierające 75% wagowych akrylonitrylu licząc w stosunku do mieszaniny woda — akrylonitryl i poniżej 30% wagowych soli, licząc w stosunku do wszystkich trzech składników. W rzeczywistości, przy zawartości 10% wagowych lub powyżej soli czterobutyloamoniowej, np. węglanu itd., woda i akrylonitryl mieszają się ze sobą w każdej proporcji.

W procesie według wynalazku szczególnie korzystnymi mieszaninami buforowymi są mieszaniny równocząsteczkowe jednozasadowego fosforanu cztero-n-butyloaminiowego i dwuzasadowego fosforanu cztero-n-butyloaminowego, których wartość pH w roztworze wodnym wynosi 7,4. Zwiększając ilość soli dwuzasadowej można ustalić pH roztworu wodnego na poziomie 7,5—8,5.

Stosowanie mieszaniny kwasu borowego i boranu cztero-n-butyloamoniowego pozwala na stabilizację wartości pH w wodzie na poziomie pH=9.

Szczególnie korzystnie stosuje się mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-butyloamoniowego lub cztero-n-propyloamoniowego w takiej proporcji, aby uzyskać w wodzie wartość pH 8,5—10.

Ilość zawartej soli w elektrolicie powinna wynosić co najmniej 10% wagowych, korzystnie 15—25%.

W procesie hydromeryzacji akrylonitrylu zawartość akrylonitrylu w mieszaninie reakcyjnej zazwyczaj wynosi 15—75% wagowych, korzystnie 25—50% wagowych.

Zgodnie z wynalazkiem mieszaniny szczególnie odpowiednie do hydromeryzacji akrylonitrylu zawierają np. 50% wagowych akrylonitrylu, 25% wagowych wody i 25% wagowych jednej z wyżej wymienionych mieszanin soli cztero-n-butyloamoniowych.

Elektrolizę prowadzi się zazwyczaj w elektrolizerze jednokomorowym, można jednak proces prowadzić w innych odpowiednich urządzeniach, np. w wannie elektrolitycznej z rozdzielającymi przegrodami. Niskie napięcie elektrolizy wymagane w procesie bez oddzielania elektrod pozwala uzyskać wydajność energii elektrycznej w kWh energii elektrycznej na kg nitrylu kwasu adypinowego

dużo wyższą niż w procesie z rozdzielanymi elektrodami.

Katodami odpowiednimi do stosowania w sposobie według wynalazku są takie, które umożliwiają redukcję elektrochemiczną związków trudno redukujących się bez zakłóceń powodowanych redukcją wody.

Jako metodę można stosować rtęć, grafit i ołów, a także stopy ołowiu z rtęcią oraz stop Darcet'a.

Anodami odpowiednimi w sposobie według wynalazku są takie, na których nadnapiecie dla tlenu w elektrolizie wody jest małe, np. anody ołowiane pokryte tlenkiem ołowiu lub bez tlenku, niklowe ewentualnie utlenione na powierzchni, platynowe, z platyny osadzonej na graficie, ze złota, z stali nierdzewnej korzystnie pasywowanej.

Korzystnie stosuje się anody nierozpuszczalne, wykazujące nadnapiecie tlenu niższe od nadnapiecia tlenu na anodzie ze złota.

Wymagane napięcie przyłożone do elektrod jest na ogół niskie i można je zmniejszyć przez zmniejszenie spadku napięcia wynikającego z oporności elektrycznej, a więc odpowiednich strat energii z efektu Joule'a, przez zbliżenie elektrod w elektrolizie. Odległość ta nie jest istotnym warunkiem procesu, jednakże w celu utrzymania dobrej cyrkulacji cieczy między elektrodami, odległość między elektrodami może korzystnie wynosić 1–15 mm, a zwłaszcza 1–3 mm. Stosowane napięcia ustala się w taki sposób, aby uzyskać odpowiedni potencjał na katodzie i na ogół napięcia w elektrolizerze jednokomorowym wynoszą 3–8 V. Przy stosowaniu procesu w sposób okresowy kąpiel elektrolityczną miesza się umiarkowanie i korzystnie przerywa proces elektrolizy, gdy około połowa substratu ulegnie hydromeryzacji.

W procesie według wynalazku podczas hydromeryzacji akrylonitrylu nie tworzą się prawie wcale produkty uboczne, takie jak nityl kwasu propionowego, β -hydroksypropionitryl i eter dwu- β -cyanoetylowy, przy czym wydajność elektryczna zazwyczaj wynosi powyżej 90%.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady i jakkolwiek przykłady odnoszą się głównie do akrylonitrylu, wynalazek nie ogranicza się tylko do procesu hydromeryzacji tego monomeru, obejmuje on również takie związki jak aldehydy, ketony, kwasy i ich pochodne, amidy α - i β -etylenowe.

Przykład I. Stosowano elektrolizer jednokomorowy posiadający chłodnicę zwrotną, katodę rtęciową o powierzchni 80 cm², i anodę ołowianą w postaci perforowanej płytki o powierzchni 60 cm², umieszczonej równolegle do powierzchni rtęci w odległości 10 mm, przy czym podczas elektrolizy rtęć i roztwór elektrolityczny umiarkowanie mieszano.

Oddzielnie przygotowano roztwór buforowy, przepuszczając dwutlenek węgla przez 40% roztwór wodny wodorotlenku cztero-n-butyloamoniowego do osiągnięcia wartości pH 9. Przygotowany roztwór zawierał około 500 g/l mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-butyloamoniowego. 53 g otrzymanego roztworu zmieszano z 33 g akrylonitrylu i 27 g wody, po czym umieszczono w elektrolizerze i poddano elektrolizie, ustalając na

zaciskach napięcie 6 V i temperaturę nie przekraczającą 40°C. Podczas procesu elektrolizy przepuszczono przez elektrolizer ładunek elektryczny odpowiadający 42 500 kulombom, utrzymując umiarkowane mieszanie. Po zakończeniu elektrolizy elektrolizer opróżniono, po czym spłukano go metanolem. Otrzymano 149 g roztworu, praktycznie bezbarwnego.

Na podstawie analizy stwierdzono w otrzymanym roztworze obecność 15,2% wagowych nitylu kwasu adypinowego, co odpowiadało wydajności prądowej 95,3%.

Analiza chromatograficzna gaz-ciecz nie wykazała obecności propionitrylu, β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego, przy granicy czułości metody poniżej 0,2%.

Przykład II. W zamkniętym elektrolizerze jednokomorowym wyposażonym w chłodnicę zwrotną, katodę rtęciową i anodę utworzoną ze spirali z czystego drutu niklowego utlenionego na powierzchni tlenem z powietrza przez żarzenie, umieszczono elektrolit otrzymany przez zmieszanie równych ilości akrylonitrylu i roztworu wodnego 500 g/l mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-butyloamoniowego o wartości pH 9, wytworzonego w sposób jak opisano w przykładzie I. Proces elektrolizy prowadzono w temperaturze otoczenia, przez przepuszczenie ładunku 2 900 kulombów, utrzymując potencjał na katodzie około -2 V w odniesieniu do elektrody kalomelowej.

Po zakończeniu procesu otrzymano 9,5 g jasno-żółtego roztworu zawierającego 15,8% nitylu kwasu adypinowego i 0,1% nitylu kwasu propionowego. Analiza chromatograficzna gaz-ciecz nie wykazała obecności eteru dwu- β -cyanoetylowego i β -hydroksypropionitrylu; wydajność prądowa procesu wyniosła 92%.

Przykład III. Proces prowadzono w zamkniętym elektrolizerze z chłodnicą zwrotną, katodą rtęciową, anodą platynową, wyposażonym w membranę z wymienniczą kationowego na bazie sulfonowanego polietylenu, oddzielającą odpowiednio przestrzeń anodową od przestrzeni katodowej. Proces prowadzono w temperaturze otoczenia.

W przestrzeni katodowej umieszczono 10 g akrylonitrylu i 10 g wodnego roztworu buforowego stanowiącego mieszaninę węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-butyloamoniowego, o stężeniu 500 g/l mieszaniny soli i wartości pH 9, w sposób jak opisano w przykładzie I, a do przestrzeni anodowej wprowadzono 7 N roztwór kwasu siarkowego.

Podczas procesu utrzymywano napięcie 30 V, potencjał katody rtęciowej -1,9 V w odniesieniu do elektrody kalomelowej i przepuszczono ładunek 5323 kulombów.

Po zakończeniu procesu elektrolizy przestrzeń katodową opróżniono i przemyto niewielką ilością metanolu, otrzymując łącznie 23,1 g cieczy.

Na podstawie analizy stwierdzono w otrzymanym roztworze obecność 12,6% wagowych nitylu kwasu adypinowego. Analiza chromatograficzna gaz-ciecz nie wykazała obecności nitylu kwasu propionowego, β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego. Wydajność prądowa wytworzenia nitylu kwasu adypinowego wyniosła 98%.

Przykład IV. Proces prowadzono w zamkniętym elektrolizerze jednokomorowym, z chłodnicą zwrotną, zawierającym anodę z drutu ołowianego o średnicy 5 mm i długości 3 cm i katodę również z drutu ołowianego o długości 5 cm, który amal-

gowano powierzchniowo przez zanurzenie w rtęci na okres 1 minuty, po czym ostrożnie usunięto z powierzchni ślady rtęci. Proces prowadzono w temperaturze otoczenia.

Kąpiel elektrolityczną przygotowano z 6 g wodnego roztworu buforowego, stanowiącego mieszaninę węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-butyloamoniowego przygotowanego w sposób jak opisano w przykładzie I, a następnie dodano 6 g akrylonitrylu i 5 g wody.

Elektrolizę zakończono po przepuszczeniu ładunku 2147 kulombów przy napięciu 5 volt.

Na podstawie analizy stwierdzono w otrzymanym roztworze obecność 1,2 g nitrylu kwasu adypinowego, co odpowiadało wydajności elektrycznej 99,8%. Analiza chromatograficzna gaz — ciecz nie wykazała obecności nitrylu kwasu propionowego, β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego.

Przykład V. Proces prowadzono w elektrolizerze zamkniętym z chłodnicą wodną, który zawierał jako elektrody baterię 12 jednakowych płytek ołowianych, każda o powierzchni 13,25 cm², umieszczonych pionowo. Odległość między płytkami wynosiła 2 mm i połączono je oddzielnie do dwóch przewodów w ten sposób, że każda anoda znajdowała się między katodami i każda katoda między anodami.

Podczas procesu elektrolizy elektrolit cyrkulował, przy użyciu pompy, między płytkami, a następnie przez płaszcz wodny chłodzący i odgazujący, przy czym utrzymywano elektrolit w temperaturze 20°C.

Kąpiel elektrolityczna miała skład następujący:

Roztwór buforowy węglan i kwaśny węglan cztero-n-butyloamoniowy przygotowano w sposób jak opisany w przykładzie I 120 g. Akrylonitryl 120 g, Woda 60 g.

Przez elektrolizer przepuszczono ładunek 100 000 kulombów, utrzymując napięcie między dwiema elektrodami 4—6 V.

Na podstawie analizy stwierdzono w otrzymanym roztworze obecność 52 g nitrylu kwasu adypinowego, co odpowiadało wydajności prądowej 93%.

Przykład VI. Proces prowadzono w elektrolizerze membranowym, opisanym w przykładzie III. Jako elektrolit użyto mieszaninę 10,25 g akrylonitrylu i 10 g buforowego roztworu wodnego, składającego się z mieszaniny fosforanu jednozasadowego i fosforanu dwuzasadowego cztero-n-butyloamoniowego, otrzymanej przez neutralizację do wartości pH 8,3 40% roztworu wodnego wodorotlenku cztero-n-butyloamoniowego, stężonym kwasem fosforowym.

Utrzymując potencjał katody rtęciowej — 1,8 V w odniesieniu do elektrody kalomelowej przepuszczono przez elektrolizer ładunek 4440 kulombów, po czym elektrolizę zakończono, elektrolizer opróżniono i przemyto metanolem. Na podstawie analizy stwierdzono w otrzymanym roztworze o łącznej

ilości 22,9 g obecność nitrylu kwasu adypinowego w ilości 9% wagowych, co odpowiadało wydajności prądowej 83%. Analiza chromatograficzna gaz — ciecz nie wykazała obecności propionitrylu, eteru dwu- β -cyanoetylowego i β -hydroksypropionitrylu.

Przykład VII. Proces prowadzono w elektrolizerze opisanym w przykładzie II, lecz stosując anodę platynową. Jako elektrolit użyto mieszaninę 10 g akrylonitrylu i 10 g roztworu mieszaniny buforowej, składającej się z boranu cztero-n-butyloamoniowego i kwasu borowego w 50% wagowych, do wartości pH 9.

Po przepuszczeniu 2880 kulombów, roztwór zawierał 1,57 g nitrylu kwasu adypinowego, co stanowiło wydajność prądową 97,5%.

Przykład VIII. Proces prowadzono w elektrolizerze opisanym w przykładzie II, lecz stosując anodę z płytki ołowianej. Jako elektrolit użyto mieszaninę 21,8 g akrylonitrylu i 10 g roztworu 450 g/l mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-propyloamoniowego. Mieszaninę soli ustalono w takiej proporcji, aby uzyskany roztwór wodny miał wartość pH 9. Elektrolizę prowadzono przy napięciu na zaciskach 5 V i po przepuszczeniu ładunku 12 200 kulombów elektrolizer opróżniono, przemyto metanolem i otrzymano łącznie 60 g roztworu o zawartości 14,1% wagowych nitrylu kwasu adypinowego, co stanowiło wydajność prądową 82,5%.

Analiza chromatograficzna gaz — ciecz nie wykazała obecności nitrylu kwasu propionowego β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego.

Przykład IX. Proces prowadzono w sposób jak opisano w przykładzie VIII, lecz kąpiel elektrolityczną stanowiła mieszanina 17,3 g akrylonitrylu, 10,5 g wody i 11,4 g roztworu wodnego 589 g/l mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu cztero-n-heksyloamoniowego. Mieszaninę soli ustalono w takiej proporcji, aby uzyskany roztwór wodny miał wartość pH 9,4. Elektrolizę prowadzono przy napięciu na zaciskach 8 V i po przepuszczeniu ładunku 14 500 kulombów elektrolizer opróżniono, przemyto metanolem i otrzymano łącznie 44 g roztworu o zawartości 14,5% wagowych nitrylu kwasu adypinowego, co stanowiło wydajność prądową 78,7%.

Analiza chromatograficzna gaz — ciecz nie wykazała obecności nitrylu kwasu propionowego, β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego.

Przykład X. Proces prowadzono w sposób jak opisano w przykładzie VIII, lecz kąpiel elektrolityczną stanowiła mieszanina 7,7 g akrylonitrylu, 2,25 g wody i 5 g roztworu 680 g/l mieszaniny węglanu i kwaśnego węglanu trój-n-butylo-n-propyloamoniowego. Mieszaninę soli ustalono w takiej proporcji, aby uzyskany roztwór wodny miał wartość pH 9. Elektrolizę prowadzono przy napięciu na zaciskach 7 V i po przepuszczeniu ładunku 6 900 kulombów elektrolizer opróżniono, przemyto metanolem i otrzymano w roztworze łącznie 3,04 g nitrylu kwasu adypinowego, co stanowiło wydajność prądową 78,7%.

Analiza chromatograficzna gaz — ciecz nie wykazała obecności nityrylu propionowego, β -hydroksypropionitrylu i eteru dwu- β -cyanoetylowego.

Przykład XI. Hydrolizację nityrylu kwasu krotonowego prowadzono w elektrolizerze składającym się z zestawu 7 płytek ze stopu ołowiu i złącz z płaskownikami o grubości 3 mm. Zespół był zmontowany w układzie podobnym do zestawu płyt prasy filtracyjnej, przy czym cyrkulację elektrolitu utrzymywano za pomocą pompy przez szczeliny w płytkach umożliwiające przepływ cieczy z jednej komory do drugiej. Każda płytka miała użytkową powierzchnię 100 cm² (5 cm × 20 cm). Trzy płytki były wykonane ze stopu ołowiu i 8,5% antymonu i stanowiły katody, natomiast cztery pozostałe płytki, wykonane ze stopu ołowiu i 1% srebra, stanowiły anody. Elektrody były rozmieszczone kolejno naprzemiennie, najpierw anoda, a potem katoda i były połączone równolegle ze źródłem prądu stałego.

Elektrolit przygotowano z 300 g 16% roztworu wodorotlenku trójetylo-n-heksyloamoniowego przez wysycenie dwutlenkiem węgla do uzyskania wartości pH roztworu 7,8, dodanie 100 ml wody destylowanej, a następnie 83 g nityrylu kwasu krotonowego w postaci mieszaniny izomerów cis i trans.

Otrzymany elektrolit wprowadzono w całości do elektrolizera i prowadzono elektrolizę w temperaturze 36°C, pod napięciem 6 V i przy natężeniu prądu elektrycznego 30 A, doprowadzając w sposób ciągły nityryl kwasu krotonowego w stosunku 8,2 g (10 ml) na 3,3 Ah, w ilości 135,7 g nityrylu po przepuszczeniu ładunku elektrycznego około 193000 kulombów.

Po zakończeniu procesu opróżniono elektrolizer i przepłukano go 3 × 200 ml wody destylowanej. Połączone cieczce poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg, odbierając 700 ml destylatu, który zbierano w odbieralniku chłodzonym mieszaniną acetonu z suchym lodem. Destylat przeprowadzono w jednorodny roztwór za pomocą dwumetyloformamidu, otrzymując 1105 g roztworu zawierającego 9,5% nityrylu kwasu krotonowego i nie zawierającego nityrylu kwasu masłowego, co stwierdzono na podstawie analizy chromatograficznej gaz — ciecz.

Pozostałość podestylacyjną poddano ekstrakcji 5 × 200 ml chloroformu, połączone ekstrakty wysuszono, a następnie odparowano chloroform. Jako pozostałość otrzymano produkt oleisty, z którego uzyskano 109 g nityrylu kwasu 3,4-dwumetyloadypinowego o temperaturze wrzenia 101–106°C przy 0,25 mm Hg, n_D^{20} 1,4500, z wydajnością prądową 80%, a w stosunku do użytego nityrylu kwasu krotonowego 94,5%.

Przykład XII. Proces prowadzono w elektrolizerze opisanym w przykładzie XI. Elektrolit przygotowano z 300 g 16% roztworu wodnego wodorotlenku trójetylo-n-heksyloamoniowego przez wysycenie dwutlenkiem węgla do uzyskania wartości pH roztworu na poziomie 7,8 dodanie 100 ml wody destylowanej, a następnie 85 ml akrylanu metylu.

Proces elektrolizy prowadzono w temperaturze 40°C, pod napięciem 4,6 V i przy natężeniu prądu elektrycznego 30 A doprowadzając w sposób ciągły

akrylan metylu w stosunku 10 ml na 3 Ah, w ilości 252,4 g nityrylu po przepuszczeniu ładunku elektrycznego około 193000 kulombów.

Po zakończeniu procesu opróżniono elektrolizer i przepłukano go 3 × 200 ml wody destylowanej. Połączone cieczce poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem przy 15 mm Hg, odbierając około 500 ml destylatu, który zbierano w odbieralniku chłodzonym mieszaniną acetonu z suchym lodem. Destylat przeprowadzono w jednorodny roztwór za pomocą dwumetyloformamidu, otrzymując 759 g roztworu zawierającego 9,4% akrylanu metylu i nie zawierającego propionianu metylu.

Pozostałość podestylacyjną zdekantowano, fazę organiczną przemyto 5 × 20 ml wody destylowanej, wody z przemycia połączono z warstwą wodną i wyekstrahowano 5 × 200 ml octanu etylu. Ekstrakt połączono z fazą organiczną i wysuszono, a następnie odparowano rozpuszczalnik i pozostałość przedestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 99,4 g bezbarwnej frakcji olejistej o temperaturze wrzenia do 116°C przy 15 mm Hg, n_D^{20} 1,4290, stanowiącej adypinian metylu ϵ oraz 3,1 g tego związku jako pozostałości, z wydajnością prądową 59%, a w stosunku do użytego akrylanu metylu 56%.

Przykład XIII. Proces prowadzono w elektrolizerze opisanym w przykładzie XI. Elektrolit przygotowano z 340 g 16% roztworu wodnego wodorotlenku trójetylo-n-heksyloamoniowego przez wysycenie dwutlenkiem węgla do uzyskania wartości pH roztworu na poziomie 9,2, dodanie 100 ml wody destylowanej, a następnie 10 ml metakrylanu metylu.

W procesie elektrolizy doprowadzano w sposób ciągły metakrylan metylu w stosunku 10 ml na 2,5 Ah przy natężeniu prądu elektrycznego 30 A, przepuszczając ładunek elektryczny około 193000 kulombów.

Po zakończeniu procesu mieszaninę poreakcyjną poddano destylacji i usunięto lżejsze frakcje, po czym pozostałość wyekstrahowano octanem etylu. Ekstrakt wysuszono, po czym odparowano rozpuszczalnik i poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując bezbarwną frakcję w postaci olejistej o temperaturze wrzenia 91–117°C przy 15 mm Hg, w ilości 12,0 g, zawierającej 90% α , α' -dwumetyloadypinianu metylu.

Przykład XIV. Proces prowadzono w elektrolizerze opisanym w przykładzie XI. Elektrolit przygotowano z 300 g 16% roztworu wodnego wodorotlenku trójetylo-n-heksyloamoniowego przez wysycenie dwutlenkiem węgla do uzyskania wartości pH roztworu na poziomie 9, dodanie 300 ml wody destylowanej, a następnie 100 g amidu kwasu akrylowego.

Elektrolit wprowadzano w sposób ciągły i poddano elektrolizie 200 g amidu kwasu akrylowego przy zużyciu energii elektrycznej 72,5 Ah i natężeniu prądu elektrycznego 23,6 A.

Po zakończeniu procesu mieszaninę poreakcyjną ochłodzono i odsączono, otrzymując 10,8 g amidu kwasu adypinowego o temperaturze topnienia 228–229°C, po krystalizacji z wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydromeryzacji monomerów etylenowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1, R_2 i R_3 są identyczne lub różne i oznaczają atom wodoru lub rodnik węglowodorowy o 1—7 atomach węgla, alifatyczny, aromatyczny lub alkiloaromatyczny, a Z oznacza grupę ketonową, estrową, nitrylową, amidową lub aldehydową, na drodze redukcji katodowej w środowisku o wartości $pH=6-10$, przy zastosowaniu katody o potencjale elektrodowym nie powodującym redukcji wody i anody na której nad napięcie dla tlenu nie jest wyższe od nad napięcia tlenu na anodzie ze złota, w roztworze elektrolitycznym trójskładnikowym, zawierającym monomer i wodę odpowiednio w stosunku wagowym 15 : 85—75 : 25 oraz czwartorzędową sól amoniową w ilości 10—30% wagowych całkowitej ilości elektrolitu, **znamienny tym**, że czwartorzędową sól amoniową stosuje się w postaci składnika mieszaniny buforowej zawierającej co najmniej jedną sól nieorganicznego kwasu tle-

nowego o $pK\ 5-11$ w roztworze wodnym, przy czym składniki mieszaniny buforowej stosuje się w takiej proporcji aby uzyskać roztwór wodny mieszaniny o wartości $pH=6-10$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer stosuje się akrylonitryl.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się katodę ołowianą amalgamowaną, grafitową lub ze stopu Darcet'a.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się anodę ołowianą, platerowaną platyną, grafitową, złotą, niklową, utlenioną lub ze stali nierdzewnej pasywowanej.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się elektrolizer jednokomorowy.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się elektrolit, w którym kationami są jony cztero-n-butyloamoniowe.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako nieorganiczny kwas tlenowy stosuje się kwas węglowy, borowy lub ortofosforowy.

